# ИЗВЕСТИЯ

# АКАДЕМИИ НАУК СССР

## СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ

Том XIX

1955

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
МОСКВА

## *Материалы*
## *IX Всесоюзного совещания по спектроскопии*

(г. Тарту ЭстССР, 5—11 июля 1954 г.)

(*Продолжение, см. № 6 журнала за 1954 г.*)

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

. XIX, № 1 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1955

С. Э. ФРИШ и И. П. ЗАПЕСОЧНЫЙ

# РОЛЬ КАСКАДНЫХ ПЕРЕХОДОВ ПРИ ВОЗБУЖДЕНИИ СПЕКТРАЛЬНЫХ ЛИНИЙ

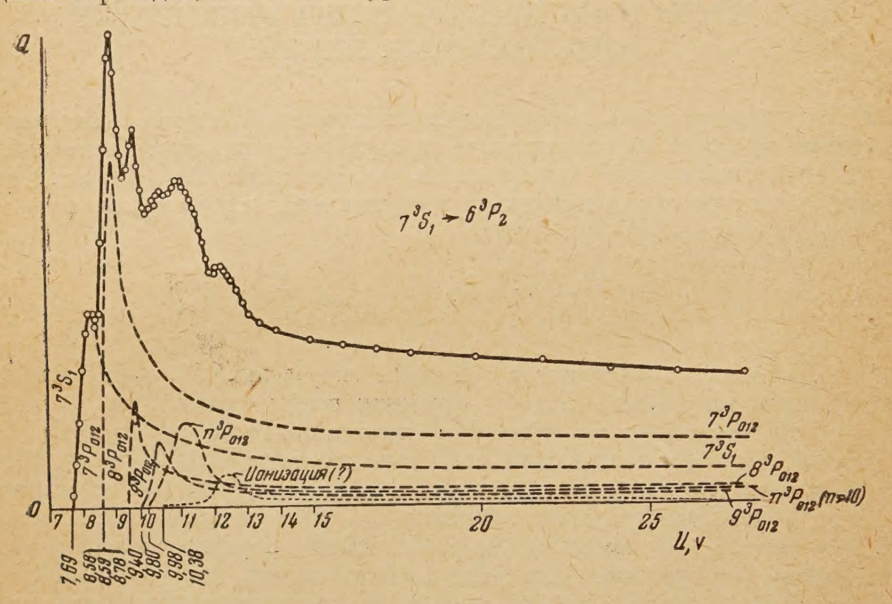
В простейшем случае возбуждения спектральных линий, когда можно ренебречь реабсорбцией и тушащими соударениями, интенсивность лиии $I$ пропорциональна числу актов возбуждения $\Delta N_k$ ее исходного ровня. Если при этом отсутствует и ступенчатое возбуждение, то

$$I \sim N_e(V) N_0 Q_{0k}(V) + \sum_{i=k+1}^{\infty} \Delta N_i,$$

де $N_e(V)$ — число электронов с заданной скоростью, $N_0$ — число атомов нормальном состоянии, $Q_{0k}(V)$ — функция возбуждения $k$-го уровня и $N_i$ — число переходов на данный уровень с более высокого уровня. При тсутствии тушащих соударений это число переходов $\Delta N_i$ равно $N_i A_{ik}$, де $N_i$ — число атомов в $i$-ом состоянии и $A_{ik}$ — вероятность спонтанного ерехода. Если относительное значение $A_{ik}$ (относительно всех возможых переходов $i \to l$) не мало́, то $\Delta N_i$ одного порядка с числом актов озбуждения $i$-го уровня. Так как, вообще говоря, нет оснований счиать, что эффективные сечения атомов по отношению к возбуждающим дарам для более высоких уровней меньше, чем для более глубоких, из сказанного следует, что в приведенной выше формуле нельзя преебрегать членом $\sum_{i=k+1}^{\infty} \Delta N_i$ по сравнению с первым членом. На это бстоятельство до сих пор не обращали должного внимания при истолкоании результатов опытов по возбуждению свечения атомов электронными дарами. Считали, что при возбуждении большинства линий каскадные ереходы не играют заметной роли и что оптические функции возбуждеия совпадают с функцией возбуждения энергетического уровня, являюегося исходным при испускании данной линии. В действительности, ак сказано, такими переходами пренебречь нельзя. В частности, при озбуждении видимого триплета ртути $\lambda = 5461$, 4358, 4047 Å нельзя ренебрегать каскадными переходами с уровней $7^3P_J$, единственный пеход с которых на более низкие уровни (за исключением сравнительно аловероятного перехода $7^3P_J \to 7^1S_0$) — это переход на уровень $7^3S_1$. о обстоятельство, что роль этих переходов до сих пор не была выяснеа, следует отнести за счет недостатков экспериментов.

Для выяснения роли каскадных переходов мы провели опыты по пределению интенсивности линий ртути в зависимости от энергии возуждающих электронов, воспользовавшись фотоэлектрическим методом змерения интенсивностей и обратив особое внимание на монокинетичость возбуждающего пучка электронов [1]. На рисунке приведены реультаты измерений оптической функции возбуждения линий ртути = 5461, 4358, 4047 Å. Как видно, кривая имеет несколько острых масимумов, расположенных при потенциалах, немного бо́льших (на 1—4 V), ем потенциал возбуждения. Пунктирные линии изображают функции

возбуждения энергетических уровней, на которые разлагается экспериментальная кривая. Первый небольшой максимум на экспериментальной кривой (при 8,2 V) относится к возбуждению уровня $7^3S_1$, три последующих максимума относятся к возбуждению уровней $7^3P_J$, $8^3P_J$, $9^3P_J$, имеющих соответственно потенциалы возбуждения 8,6, 9,4, 9,8 eV. Пятый максимум относится к возбуждению неразрешенной группы уровней $n^3P_J$ при $n \geqslant 10$. Размытый максимум около 12,4 eV, по всей вероятности, относится к процессу рекомбинации ионов ртути. Как видно, роль каскадных переходов, особенно с уровней $7^3P_J$, очень велика.




Экспериментальная кривая функции возбуждения линии ртути $\lambda = 5461$ Å и ее разложение

Наличие каскадных переходов может быть проверено. Возбуждение уровня $7^3P_J$ должно сопровождаться излучением инфракрасного триплета $\lambda = 11282$, 13673, 13950 Å, возбуждение уровня $8^3P_J$— излучением триплета $\lambda = 6907$, 7082, 7092 Å. Применявшийся в работе фотоэлектрический фотометр не обладал необходимой чувствительностью в красной и инфракрасной областях, чтобы можно было зарегистрировать эти линии. Однако при помощи обычного фотографического метода линии $\lambda = 6907$, 7082, 7092 Å были засняты. Была промерена оптическая функция возбуждения линии $\lambda = 6907$ Å и ее значение в максимуме сравнено с максимумом кривой на рисунке. Отношение максимумов оказалось равным приблизительно 0,1. Тем самым роль каскадных переходов была непосредственно подтверждена.

Физический институт
Ленинградского гос. университета
им. А. А. Жданова

### Цитированная литература

1. Фриш С. Э. и Запесочный И. П., ДАН СССР, 95, *5*, 971 (1954); Запесочный И. П., Вестник ЛГУ, *11*, 67 (1954).

В. В. ЛЕБЕДЕВА и В. А. ФАБРИКАНТ

# СООТНОШЕНИЕ ИНТЕНСИВНОСТЕЙ В ВИДИМОМ ТРИПЛЕТЕ РТУТИ

Для исследования ртутного разряда особенно важны вероятности переходов линий видимого триплета ртути $\lambda = 5461$, 4358 и 4047 Å. Вероятности переходов этих линий вычислялись из измеренной экспериментально продолжительности жизни верхнего для них уровня $7^3S_1$ [1]. При этом было использовано соотношение интенсивностей линий триплета, полученное из правила сумм: $I_{5461} : I_{4358} : I_{4047} = 67 : 100 : 45$.

Наличие интеркомбинационных линий в спектре ртути свидетельствует о нарушении нормальной связи в атоме. Известно [2], что, чем ярче интеркомбинационная линия, начинающаяся с какого-либо уровня, тем сильнее нарушается правило сумм для остальных линий данного мультиплета. Интенсивность интеркомбинационной линии 12070 Å, начинающейся с уровня $7^3S_1$, не была известна, и невозможно было оценить, как скажется наличие интеркомбинационного перехода на характере выполнения правила сумм для триплета.

Выяснению этого вопроса посвящено много работ, однако результаты их разноречивы. В частности, в последней по времени работе [3], посвященной детальному исследованию соотношения интенсивностей линий триплета, получено соотношение: $I_{5461} : I_{4358} : I_{4047} = 110 : 100 : 41$, что свидетельствует о резком нарушении правила сумм.

В настоящей работе соотношение интенсивностей линий триплета измерено в условиях, исключающих возможность сколько-нибудь существенного искажения результатов. В качестве источника света была применена лампа с электронной пушкой с плоским оксидным катодом, содержащая пары ртути при давлении 0,001 мм рт. ст. Были использованы пушки нескольких вариантов конструкций, позволявших менять величину тока в пучке электронов в пределах $0{,}5 \div 6$ mA и скорость электронов в пределах $10 \div 300$ V. Соотношение интенсивностей линий измерялось фотографическим методом гетерохромного фотометрирования на спектрографе ИСП-51.

Особое внимание мы обратили на различные факторы, которые могли приводить к ошибкам при работе с данной экспериментальной установкой: влияние изменения чувствительности фотопластинки и наклона кривой почернения в зависимости от длительности экспозиции при съемках эталонных источников и исследуемых спектров, интерференция в коллиматорном объективе спектрографа, возможное виньетирование пучков света в спектрографе, влияние неточности построения кривых почернения, влияние поляризации линий при возбуждении пучком электронов. Контрольные измерения показали отсутствие влияния реабсорбции в наших условиях и независимость соотношения интенсивностей в триплете от скорости электронов в пучке.

Окончательная величина соотношения интенсивностей была получена усреднением по 15 сериям измерений (по 15 пластинкам) с учетом точности в каждой серии. Каждая из серий содержала в среднем 20 измерений для $I_{5461} : I_{4358}$ и 14 измерений для $I_{4047} : I_{4358}$. Полученное соотношение $I_{5461} : I_{4358} : I_{4047} = 69 : 100 : 47$ является надежным в пределах точности $\sim \pm 2$ % и с точностью $\sim 4$ % согласуется с теоретическим, полученным из правила сумм.

Теоретическая оценка интенсивностей линий видимого триплета и линии 12070 Å была проведена приближенным квантовомеханическим методом, основанным на описании состояний атома при помощи полуэмпирических функций и разработанным Б. М. Яворским [4]. При этом учитывалось спин-орбитальное взаимодействие. Получены следующие значения

вероятностей переходов:

$$A_{12070} = 0{,}007 \cdot 10^8 \text{ сек}^{-1}, \quad A_{5461} = 2{,}4 \cdot 10^8 \text{ сек}^{-1}, \quad A_{4358} = 2{,}7 \cdot 10^8 \text{ сек}^{-1}, \quad A_{4047} = 1{,}1 \cdot 10^8 \text{ сек}^{-1}.$$

Это дает соотношение интенсивностей: $I_{12070} : I_{5461} : I_{4358} : I_{4047} = 0{,}09 : 69 : 100 : 46$.

На основании вычисленных вероятностей переходов мы определили продолжительность жизни уровня $7^3S_1$ равной $0{,}2 \cdot 10^{-8}$ сек, что по порядку величины согласуется с известным экспериментальным значением $\tau_{7^3S_1} = 0{,}7 \cdot 10^{-8}$ сек [5]. Как и следовало ожидать, приближенный метод расчета приводит к преувеличенным вероятностям переходов и, следовательно, к преуменьшенной продолжительности жизни.

Для резонансных линий ртути рассчитаны силы осцилляторов $f_{1850} = 2{,}0$, $f_{2537} = 0{,}09$; экспериментальные значения $f_{1850} = 0{,}98$, $f_{2537} = 0{,}025$ [6].

Согласие по порядку величины результатов для линии 2537 Å свидетельствует о том, что теоретическая оценка интенсивности линии 12070 Å может считаться достаточно надежной. Полученное теоретически малое значение для интенсивности линии 12070 Å находится в хорошем согласии с экспериментально установленным фактом выполнения правила сумм для линий видимого триплета.

Московский энергетический институт
им. В. М. Молотова
и
Физический факультет
Московского гос. университета
им. М. В. Ломоносова

### Цитированная литература

1. Фабрикант В. А., Изв. АН СССР, Серия физич., *3*, 441 (1936).
2. Фабелинский И. Л., ЖЭТФ, 7, 741 (1937).
3. Schouten J. W., Smit J. A., Physica, 10, 661 (1943).
4. Вайнштейн Л. А., Яворский Б. М., ДАН СССР, 87, *6*, 919 (1952).
5. Mitchell A., Murphy G. M., Phys. Rev., 46, 531 (1934).
6. Митчелл А. и Земанский М., Резонансное излучение и возбужденные атомы.— ГТТИ, М.— Л., 1937.

---

Г. Ф. ПАРЧЕВСКИЙ и Н. П. ПЕНКИН

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ СИЛ ОСЦИЛЛЯТОРОВ В СПЕКТРАХ ЖЕЛЕЗА И НИКЕЛЯ

Определять числа $f$ в спектрах элементов группы железа можно, пользуясь методами лучеиспускания, поглощения и методом крюков Д. С. Рождественского. Последний метод свободен от недостатков, присущих методам лучеиспускания и поглощения. Он является наиболее точным, особенно при больших значениях оптической плотности столба исследуемого пара.

Значения чисел $f$ для линий железа и никеля, полученные методом лучеиспускания и методом поглощения, сильно отличаются друг от друга. Даже результаты одного и того же автора, полученные методом поглощения, различаются в несколько раз. Измерение чисел $f$ в спектрах железа и никеля методом крюков Д. С. Рождественского позволило бы: а) получить достоверные данные и б) критически сопоставить результаты, полученные различными методами, и оценить возможности применения всех методов к многолинейчатым спектрам.

В настоящей работе методом крюков Д. С. Рождественского были пределены в спектрах железа и никеля относительные значения сил сцилляторов.

Экспериментальная установка состояла из источника сплошного пектра (лампа СВД с криптоновым наполнением), большого интерферо-етра Д. С. Рождественского и спектрального прибора (использовались утоколлимационный спектрограф с диффракционной решеткой и квар-евый спектрограф Е-1). Столб паров исследуемого элемента получался высокотемпературной вакуумной печи с графитовой трубкой в качестве ела нагрева. При пропускании через трубку больших токов (~1500 А) ожно было получить в ней температуру порядка 2000—2500° К. Печь водилась в одну из ветвей интерферометра. При одновременном введе-ии в другую ветвь интерферометра компенсатора и прозрачной плоско-араллельной пластинки в спектрографе, скрещенном с интерферомет-ом, можно было наблюдать крюки около линий поглощения. Измерение асстояний между вершинами крюков позволило определить значения ил осцилляторов соответствующих переходов.

Были получены и измерены спектрограммы, содержащие фотографии рюков у линий поглощения 14 мультиплетов железа. Эти линии лежат области 2900 ÷ 4400 Å и возникают при переходах с нижних уровней тома железа $a^5D$, $a^5F$ и $a^3F$. Для 56 линий определены относительные начения чисел $f$.

Были получены и измерены спектрограммы, содержащие фотографии рюков вблизи линий поглощения 20 мультиплетов никеля. Линии этих ультиплетов лежат в области 3100 ÷ 3900 Å и возникают при пере-одах с нижних уровней атома никеля $a^3F$, $a^3D$ и $a^1D$. Для 48 линий ни-еля определены относительные значения чисел $f$.

Относительные числа $f$ для линий, принадлежащих одному мульти-лету, определены с погрешностью 3 ÷ 8 %. Для линий различных муль-иплетов ошибка достигает 10 ÷ 20 %.

Значения чисел $f$ для линий железа и никеля, полученные при по-ощи метода крюков и методов лучеиспускания и поглощения, были ритически сравнены между собой.

Это сравнение показывает:

1) числа $f$, полученные методами аномальной дисперсии и лучеиспу-скания, плохо согласуются между собой; расхождение результатов мо-жет быть объяснено искажающим действием реабсорбции и самообраще-ния при использовании метода лучеиспускания;

2) значения чисел $f$, полученных методами аномальной дисперсии и поглощения, принадлежащих одному мультиплету, отли-чаются друг от друга не более, чем на 40%. Лишь в отдельных случаях они расходятся в несколько раз.

Для линий, оканчивающихся на различных нижних уровнях, обнаруживается расхождение результатов в среднем на порядок величины. Это расхождение может быть отнесено за счет ошибок в определении концентраций атомов на исходных уровнях.

Анализ результатов и сопоставление литературных данных позволяют сделать заключение о том, что для линий, соответствующих переходам на основные и нижние уровни атомов, числа $f$, определенные методом крюков, имеют наиболее достоверные значения.

Исчерпывающие сведения о числах $f$ в многолинейчатых спектрах можно получить при сочетании с методом крюков других методов: для линий средней интенсивности уверенные результаты дает метод погло-щения, для слабых линий с высоких уровней — метод лучеиспускания.

Физический институт
Ленинградского гос. университета
им. А. А. Жданова

А. А. ДИБРОВА

# ДИАГРАММА ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ ПОТЕНЦИАЛОВ ИОНИЗАЦИИ АТОМОВ

Цель настоящего доклада — ознакомление широкого круга спектроскопистов с наглядной диаграммой периодической системы потенциалов ионизации атомов, построенной на основании открытой мной новой и простой зависимости. Замечу здесь же, что любые спектральные термы могут быть систематизированы при помощи построения диаграмм, подобных приводимой ниже.

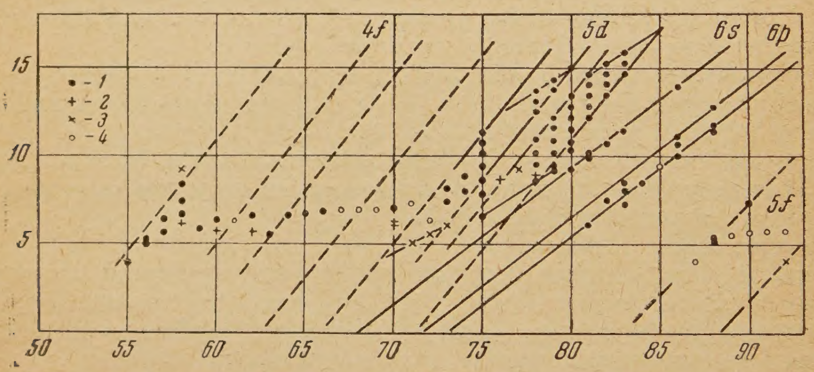
Мне удалось показать [1,2], что в изоэлектронных рядах атомов и ионов потенциалы ионизации довольно точно подчиняются уравнениям:

$$J_{(z)} = Az(Z - a), \tag{1}$$

или

$$\bar{J}_{(z)} = \frac{J_{(z)}}{z} = A(Z - a), \tag{2}$$

где $J_{(z)}$ — потенциал ионизации $z$-го порядка, например Li I, Be II, . . . , и т. п.; $\bar{J}_{(z)}$ — средний, или «удельный», потенциал ионизации, рассчитанный на единицу заряда полученного иона; $A$ — константа, функция главного квантового числа уровня; $Z$ — порядковый номер элемента; наконец, $a$ — константа экранирования, постоянная для 1, 2 или 3 изоэлектронных рядов одного и того же подуровня.




Часть полной диаграммы периодической системы потенциалов ионизации атомов (изоэлектронные ряды VI и начала VII периодов), построенная по литературным данным: *1* — по [3, 4], *2* — по [5], *3* — по [6], *4* — по [7]

Помещаемая ниже часть полной диаграммы периодической системы потенциалов ионизации атомов содержит изоэлектронные ряды VI и начала VII периодов; она интересна в том отношении, что для большинства входящих в нее рядов почти полностью отсутствуют экспериментальные данные, однако имеющиеся немногие данные и подмеченные в предыдущих периодах закономерности позволяют наметить схему изменения потенциалов ионизации по изоэлектронным рядам подуровней 4*f* и 5*f* (см. рисунок).

Диаграмма построена согласно уравнению (2) на основании литературных данных, опубликованных за послевоенные годы: черные точки отвечают данным [3, 4], прямые крестики — данным [5], косые крестики — данным [6] и светлые точки — данным [7].

Полная диаграмма средних потенциалов ионизации позволяет сделать непосредственно ряд интересных выводов об энергетических соотношениях в электронных оболочках атомов и ионов. Привожу наиболее важные из них:

1) значения средних потенциалов ионизации обоих *s*-электронов на всех атомных уровнях, кроме первого, практически совпадают друг с другом, что позволяет идентифицировать *s*-электроны в сомнительных случаях (например у переходных элементов);

2) *p*-подуровни на всех атомных уровнях отчетливо распадаются каждый на две группы по три состояния в группе, причем только на втором уровне (II период) все электроны каждой группы имеют заметно разные значения средних потенциалов ионизации; во всех остальных периодах каждой тройки *p*-состояний значения средних потенциалов весьма близки между собой; в сложных оболочках они практически совпадают;

3) *d*- и *f*-подуровни, содержащие соответственно по 10 и 14 состояний, делятся вполне отчетливо на две группы состояний каждый — соответственно по 5 и по 7 состояний в группе; при этом все входящие в эти группы электроны обладают различными значениями средних потенциалов ионизации; внутри каждой группы обнаруживается правильное изменение средних потенциалов ионизации по изовалентным рядам;

4) так как значения средних потенциалов ионизации возрастают в порядке $np < ns < (n-1)\,d < (n-2)\,f < \ldots$, то последовательность заполнения атомных уровней может быть изображена единой общей схемой:

$$ns,\quad [(n-3)\,g \text{ и } ns;\ (n-2)\,f \text{ и } ns;\ (n-1)\,d \text{ и } ns],\ np.$$

Львовский
политехнический институт

### Цитированная литература

1. Диброва А. А., ЖЭТФ, 8, *7*, 805 (1938).
2. Діброва А., Наукові записки держ. Університета ім. Ів. Франка, 9, Серія хімічна, *1*, 19 (1949).
3. Справочник химика, т. I, стр. 271. — Госхимиздат, Л.— М.. 1951.
4. Кэй Д., Лэби Т., Справочник физика-экспериментатора, 269.—ИЛ, М., 1949.
5. Бойс Дж. К., УФН, **30**, *3—4*, 245 (1946).
6. Зайдель А. И. и др., Таблицы спектральных линий, стр. 538. —ГТТИ, М., 1952.
7. Finkelnburg W., ZS. f. Naturforschung, **2a**, 16 (1947).

---

С. Л. МАНДЕЛЬШТАМ и Н. К. СУХОДРЕВ

## ОБ УСЛОВИЯХ ПРИМЕНИМОСТИ ЗАКОНА КИРХГОФА К ИЗЛУЧЕНИЮ ПЛАЗМЫ ГАЗОВОГО РАЗРЯДА

**1.** При использовании оптических методов для исследования плазмы газового разряда, например для определения температуры плазмы, концентрации возбужденных и невозбужденных атомов и ионов и т. д., зачастую необходимо знать соотношения между излучательной и поглощательной способностью, а также между излучением и поглощением светящегося слоя конечной толщины для плазмы, не находящейся в состоянии термодинамического равновесия. Ниже мы рассматриваем условия, при которых это соотношение описывается законом Кирхгофа при-

менительно к излучению и поглощению как спектральных линий, так и непрерывного спектра, обусловленного свободно-связанными и свободно-свободными переходами электронов. При этом мы по существу обращаем рассмотрение Милна, в котором рассматриваются соотношения между вероятностями прямых и обратных элементарных процессов [1].

2. Рассмотрим случай спектральной линии. Пусть атом переходит из состояния $i$ в состояние $k$, излучая квант $h\nu = E_i - E_k$. Рассмотрим слой светящегося газа конечной толщины $l$. Изменение интенсивности излучения частоты $\nu$ на участке $dl$ в направлении, перпендикулярном границе слоя, будет равно:

$$dI_\nu\, d\nu = a_{ik} N_i h\nu\, d\nu\, dl - b_{ki} N_k h\nu I_\nu\, d\nu\, dl + b_{ik} N_i h\nu I_\nu\, d\nu\, dl, \tag{1}$$

где $I_\nu$ — интенсивность излучения, рассчитанная на единичный интервал частот, $a_{ik} N_i$ — число актов излучения, $b_{ki} N_k I_\nu$ и $b_{ik} N_i I_\nu$ — соответственно число актов поглощения и вынужденного излучения частоты $\nu$, а эйнштейновские коэффициенты $a_{ik}$, $b_{ik}$ и $b_{ki}$ удовлетворяют следующим соотношениям*:

$$\frac{a_{ik}}{b_{ik}} = \frac{2h\nu^3}{c^2}, \quad \frac{b_{ik}}{b_{ki}} = \frac{g_k}{g_i}. \tag{2}$$

Интегрируя (1), получаем:

$$I_\nu\, d\nu = \frac{\frac{a_{ik}}{b_{ik}}}{\frac{b_{ki} N_k}{b_{ik} N_i} - 1}\, d\nu \left(1 - e^{-h\nu (b_{ki} N_k - b_{ik} N_i)\, l}\right) = J_{1\nu}\, d\nu \left(1 - e^{-k_{\nu_1} l}\right), \tag{3}$$

где

$$J_{1\nu} = \frac{\frac{a_{ik}}{b_{ik}}}{\frac{b_{ki} N_k}{b_{ik} N_i} - 1}. \tag{4}$$

Очевидно, что $(1 - e^{-k_{\nu_1} l})\, d\nu = A_\nu\, d\nu$ есть поглощение частоты $\nu$ слоем $l$. Тогда уравнение (3) принимает вид:

$$\frac{I_\nu}{A_\nu} = J_{1\nu}. \tag{5}$$

Если перейти к бесконечно тонкому слою, то в пределе из (3) получаем:

$$\frac{I_\nu}{k_\nu l} = J_{1\nu}, \tag{6}$$

т. е. $J_{1\nu}$ одновременно есть и отношение испускательной и поглощательной способностей плазмы.

В случае больцмановского распределения атомов по возбужденным уровням с $T = T_{эл}$ $N_i = \frac{g_i}{g_0} N_0 e^{-\frac{E_i}{kT_{эл}}}$; а $N_k = \frac{g_k}{g_0} N_0 e^{-\frac{E_k}{kT_{эл}}}$.

* Мы пользуемся здесь эйнштейновскими коэффициентами для монохроматического излучения (рассчитанными на единичный интервал частот) в отличие от обычно используемых значений для всей линии в целом.

Подставляя эти значения в (4) и пользуясь соотношениями (2), получаем:

$$J_{1\nu} = \frac{2h\nu^3}{c^2} \cdot \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT_{эл}}} - 1}. \tag{7}$$

3. Аналогично рассмотрим непрерывный спектр, обусловленный свободно-свободными переходами. Излучение частоты $\nu$ происходит при изменении кинетической энергии электрона в поле иона: $h\nu = \varepsilon - \varepsilon'$. Основное уравнение в этом случае имеет вид:

$$dI_\nu\, d\nu = N_e(\varepsilon)\, N_j F_1(\varepsilon\varepsilon')\, v\, h\nu\, d\varepsilon\, dl - N_e(\varepsilon')\, N_j F_2(\varepsilon'\varepsilon)\, v' h\nu I_\nu\, d\varepsilon'\, dl + \\ + N_e(\varepsilon)\, N_j F_3(\varepsilon\varepsilon')\, v h\nu I_\nu\, d\varepsilon\, dl, \tag{8}$$

где $N_e(\varepsilon)$ и $N_e(\varepsilon')$ — концентрации электронов энергии $\varepsilon$ и $\varepsilon'$, $N_j$ — концентрация ионов, а эффективные сечения $F_1$, $F_2$, $F_3$ процессов, сопровождающихся излучением или поглощением частоты $\nu$, удовлетворяют следующим соотношениям [2]:

$$\frac{F_1}{F_3} = \frac{2h\nu^3}{c^2}, \qquad \frac{F_2}{F_3} = \frac{\varepsilon}{\varepsilon'}. \tag{9}$$

Интегрирование (5) дает:

$$I_\nu\, d\nu = \frac{\frac{F_1}{F_3}}{\frac{F_2 N_e(\varepsilon')\, v'}{F_3 N_e(\varepsilon)\, v} - 1}\, d\nu\, (1 - e^{-k_\nu l}) = J_{2\nu}\, d\nu\, (1 - e^{-k_{\nu_2} l}). \tag{10}$$

В случае максвелловского распределения электронов по скоростям с $T = T_{эл}$

$$N_e(\varepsilon) = N_e \frac{2\pi\varepsilon^{1/2}}{(\pi k T_{эл})^{3/2}}\, e^{-\frac{\varepsilon}{kT_{эл}}}; \qquad N_e(\varepsilon') = N_e \frac{2\pi\varepsilon'^{1/2}}{(\pi k T_{эл})^{3/2}}\, e^{-\frac{\varepsilon'}{kT_{эл}}}.$$

Воспользовавшись этими значениями и учитывая соотношения (9), получаем:

$$J_{2\nu} = \frac{2h\nu^3}{c^2} \cdot \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT_{эл}}} - 1}. \tag{11}$$

4. Для случая непрерывного спектра, обусловленного свободно-связанными переходами, излучение частоты $\nu$ происходит при соударении электрона с кинетической энергией $\varepsilon$ с ионом, находящимся в состоянии с энергией $E_i$. В результате рекомбинации получается атом в состоянии с энергией $E_k$:

$$h\nu = \varepsilon + E_i + E_j - E_k,$$

где $E_j$ — энергия ионизации.

Основное уравнение имеет вид:

$$dI_\nu\, d\nu = N_e(\varepsilon)\, N_j(E_i)\, G_1(\varepsilon)\, v h\nu\, d\varepsilon\, dl - N_0(E_k)\, G_2(\nu)\, h\nu I_\nu\, d\nu\, dl + \\ + N_e(\varepsilon)\, N_j(E_i)\, G_3(\varepsilon)\, v h\nu I_\nu\, d\varepsilon\, dl. \tag{12}$$

Коэффициенты $G$ удовлетворяют следующим соотношениям [2]:

$$\frac{G_1}{G_3} = \frac{2h\nu^3}{c^2}, \qquad \frac{G_2}{G_3} = \frac{2g_i}{g_k} \cdot \frac{8\pi m\varepsilon}{h^2}. \tag{13}$$

Интегрируя (12), получаем аналогично предыдущему:

$$I_\nu\, d\nu = J_{3\nu}\, d\nu\,(1 - e^{-k_{\nu_3} t}), \qquad (14)$$

где

$$J_{3\nu} = \frac{G_1 / G_3}{\dfrac{G_2 N_0(E_k)}{G_3 N_e(\varepsilon) N_j(E_i)\, v} - 1}. \qquad (15)$$

Если распределение электронов по скоростям определяется формулой Максвелла, распределение атомов и ионов по возбужденным уровням — формулой Больцмана, а ионизация — формулой Сага, т. е.

$$\left.\begin{aligned} N_e(\varepsilon) &= N_e \frac{2\pi\varepsilon^{1/2}}{(\pi k T_{эл})^{3/2}}\, e^{-\frac{\varepsilon}{kT_{эл}}}, \\ N_0(E_k) &= \frac{g_k}{g_0} N_0 e^{-\frac{E_k}{kT_{эл}}}, \\ N_j(E_i) &= \frac{g_i}{g_j} N_j e^{-\frac{E_i}{kT_{эл}}}, \\ \frac{N_j}{N_0} N_e &= \frac{2g_i}{g_0} \cdot \frac{(2\pi m k T_{эл})^{3/2}}{h^3}\, e^{-\frac{E_j}{kT_{эл}}}, \end{aligned}\right\} \qquad (16)$$

то выражение (15) с учетом (12) и (16) принимает вид:

$$J_{3\nu} = \frac{2h\nu^3}{c^2} \cdot \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT_{эл}}} - 1}. \qquad (17)$$

5. Таким образом, отношение излучательной и поглощательной способности плазмы, не находящейся в состоянии термодинамического равновесия, а также отношение излучения и поглощения слоя конечной толщины равно интенсивности излучения черного тела, находящегося при $T = T_{эл}$, для данной частоты, если выполняются следующие условия:

а) для линий — больцмановское распределение атомов по возбужденным уровням с $T = T_{эл}$;

б) для непрерывного спектра, обусловленного свободно-свободными переходами, — максвелловское распределение электронов по скоростям с $T = T_{эл}$;

в) для непрерывного спектра, обусловленного свободно-связанными переходами, — помимо «а» и «б» выполнение формулы Сага с $T = T_{эл}$.

Все эти условия обычно реализуются в плазме дуги, искры и в некоторых типах разряда пониженного давления.

Физический институт
им. П. Н. Лебедева
Академии наук СССР

### Цитированная литература

1. Milne E. A., Phil. Mag., 47, 209 (1924).
2. Fowler R. H., Statistical Mechanics. — Cambridge, 1936.

А. М. ШУХТИН

# ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИЗМЕНЕНИЯ ПЛОТНОСТИ И СОСТАВА СМЕСИ ПАРОВ В РАЗРЯДНОМ ПРОМЕЖУТКЕ ОПТИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ

Наблюдения аномальной дисперсии, проведенные нами ранее по меоду Д. С. Рождественского, показали, что включение разрядного тока опровождается значительным уменьшением дисперсии паров. Однореременно уменьшалось расстояние между вершинами крюков. На этом сновании нами было высказано предположение об уменьшении под лиянием тока концентрации нормальных атомов в разрядном промекутке. Уменьшение плотности пара, вычисленное по изменению дисерсии, оказалось весьма значительным. Для проверки полученного езультата был применен метод аномальной дисперсии в несколько измененном виде. В одну из ветвей интерферометра Рождественского была ведена разрядная трубка, наполненная парами цезия, в другую ветвь — ювета, наполненная парами того же элемента. Кювета и разрядная рубка помещались в печах с независимой регулировкой температуры. емпературы печей устанавливались такими, что оптическая длина стола паров в разрядной трубке превосходила оптическую длину столба аров в кювете в определенное число раз (например в 5 раз). На спектрорамме вблизи линии поглощения при этом наблюдались кривые дисерсии определенного наклона. Включение и последующее возрастание азрядного тока уменьшает наклон кривых дисперсии. При некотоой силе тока кривые дисперсии спрямляются по всей длине спекра, а дальнейший рост тока вновь вызывает искривление их в стоону, обратную первоначальному наклону. Спрямление полос указыает, что оптические длины столбов пара в разрядной трубке и в кювете авны. Спрямление полос интерференции происходит при одной и той ке силе разрядного тока около линий первого и второго дублетов главой серии. Это означает, что в условиях нашего опыта разрядный ток е вызывает заметного изменения чисел $f$ компонент дублета.

Результаты определения изменения плотности пара, полученные неависимо методом крюков и по спрямлению полос интерференции, в пределах погрешности опыта совпали.

Если исследуемый столб паров представляет собой смесь атоюв или молекул разного рода, то методом спрямления можно опреелять раздельно изменение концентрации частиц каждого сорта. Этим южно воспользоваться, например, для определения влияния разрядного ока на состав смеси паров.

Количественные данные об изменении состава смеси паров под влиянием разрядного тока можно получить, используя метод крюков в его бычном виде. Метод крюков позволяет измерить относительное измеение концентрации нормальных атомов для каждого из элементов смеси аздельно. Изменение состава смеси произойдет в том случае, если под лиянием разряда уменьшение плотности пара окажется различным для азных элементов смеси. Измерения, проведенные в смеси паров цезия натрия, а затем в смеси цезия, рубидия и натрия, показали, что при ротекании разрядного тока плотность пара разных элементов меняется о-разному. Различия в изменении плотности пара разных элементов разряде достигают больших значений при сравнительно больших сиах тока (так, в одном из опытов при разрядном токе в 8 А плотность ара цезия уменьшалась приблизительно в 6,6 раза, а натрия — в 3,3 аза).

Физический институт
Ленинградского гос. университета
им. А. А. Жданова

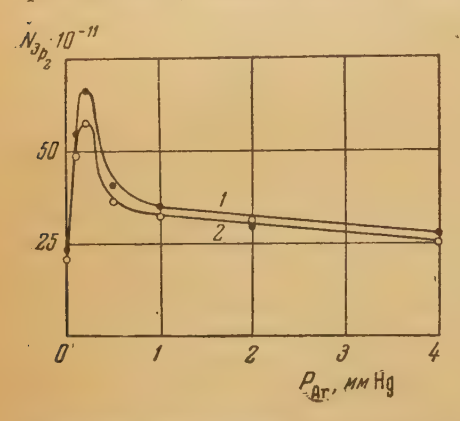
Н. П. ПЕНКИН и М. Н. ПАЛЛАДИН

# ОБ ОПРЕДЕЛЕНИИ КОНЦЕНТРАЦИИ ВОЗБУЖДЕННЫХ АТОМОВ РТУТИ В РАЗРЯДЕ В СМЕСЯХ ПАРОВ РТУТИ С ИНЕРТНЫМИ ГАЗАМИ

Возбужденные атомы играют важную роль в плазме газового разряда. Они в основном определяют оптические свойства разряда и принимают участие в процессах ступенчатого возбуждения, ионизации и ударах второго рода.

Как показывает опыт, наиболее надежные и точные данные о концентрациях возбужденных атомов в разряде могут быть получены при помощи метода крюков Д. С. Рождественского [1].

Разряд в смеси паров ртути с аргоном находит широкое практическое применение (люминесцентные лампы). Измерения выхода резонансного излучения ртути в разряде такого типа приводят к необходимости предположить, что переходы $6^3P_{0,1} \to 6^3P$ должны играть существенную роль [2]. Поэтому исследование зависимости заселенности $6^3P_{0,1,2}$ уровней ртути от условий разряда представляет не только теоретический, но и практический интерес. К. Паневкин [3] и Кенти [4] измерили концентрации атомов на этих уровнях. Полученные ими результаты, например для уровня $6^3P_2$, отличаются друг от друга в несколько раз.




Кривые зависимости заселенности уровня $6^3P_2$ атома ртути от давления примешанного к парам ртути ($p_{Hg} = 6{,}5 \cdot 10^{-3}$ мм) аргона и силы разрядного тока: $1 - I = 0{,}5$ А, $2 - I = 0{,}2$ А

В настоящей работе мы измерили методом крюков Д. С. Рождественского заселенности $6^3P_{0,1,2}$ уровней атома ртути в разряде в чистых парах ртути и в смеси паров ртути с инертными газами (аргон, неон и ксенон). Большинство измерений производилось в разряде в смеси паров ртути и аргона, при следующих условиях: сила разрядного тока была 0,2 и 0,5 А, давление паров ртути $p = 6{,}5 \cdot 10^{-3}$, $2 \cdot 10^{-2}$, $3 \cdot 10^{-2}$ и $4 \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст.; давление инертного газа изменялось в пределах $0 \div 4$ мм рт. ст.

При давлении паров ртути $6{,}5 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст. удалось сфотографировать и измерить крюки только около линии 5461Å; при более высоких давлениях паров ртути были сфотографированы и измерены крюки около всех линий видимого триплета ртути.

Кривые зависимости заселенности уровней $6^3P_{0,1,2}$ атома ртути от давления примешанного инертного газа имеют резко выраженный максимум, соответствующий давлению газа 0,2 мм рт. ст. В интервале давлений $0{,}2 \div 0{,}5$ мм рт. ст. на кривых имеется крутой спад, постепенно переходящий в пологий участок (см. рисунок).

Концентрации возбужденных атомов, измеренные методом крюков, оказались на порядок величины больше концентраций, измеренных Паневкиным, и в несколько раз больше концентраций, определенных Кенти.

Вид инертного газа сравнительно мало влияет на заселенность уровней. Роль инертного газа сводится к изменению концентрации электронов и температуры электронного газа и затруднению диффузии метастабилей к стенкам разрядной трубки.

Наибольшая заселенность уровня $6^3P_2$ наблюдается при добавлении в разряд аргона, наименьшая — ксенона.

Наряду с оптическими измерениями, в тех же условиях опыта методом зондов определялись концентрация электронов ($n_e$) и температура электронного газа ($T_e$).

Добавление в ртутный разряд инертного газа уменьшает электронную температуру и увеличивает концентрацию электронов. При этом введение в разряд небольших количеств газа (десятые доли миллиметра) сильно меняет $n_e$ и $T_e$. Дальнейшее увеличение давления газа приводит к медленному изменению этих величин.

Использовав формулы В. А. Фабриканта [5] и результаты наших зондовых измерений, мы вычислили числа соударений, возбуждающих уровень $6^3P_2$, для разрядного тока 0,5 А при давлении паров ртути $6{,}5 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст. и различных давлениях аргона и ксенона ($0 \div 4$ мм рт. ст.). Оказалось, что ход числа возбуждающих соударений совпадает с точностью до постоянного множителя с ходом концентрации атомов на уровне $6^3P_2$.

Из такого совпадения следует, что продолжительность жизни возбужденных атомов ртути в состоянии $6^3P_2$ остается величиной постоянной и что ступенчатые процессы и каскадные переходы заметно не изменяют заселенности этого уровня.

По формуле Больцмана (с электронной температурой в показателе) были вычислены равновесные концентрации атомов на уровнях $6^3P_{0,1,2}$. Оказалось, что заселенности метастабильных уровней с увеличением разрядного тока и давления паров ртути и инертного газа приближаются к равновесным и практически достигают их при давлениях паров ртути выше $2 \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст., токе 0,5 А и давлении аргона, равном нескольким десятым миллиметра ртутного столба. Заселенность излучающего уровня $6^3P_1$ при всех условиях опыта не превышала 60% от равновесной.

Близость значений концентраций возбужденных атомов, измеренных методом крюков, к вычисленным по формуле Больцмана, указывает на то, что разрушение метастабильных атомов происходит при соударении с электронами.

Проведенные нами фотоэлектрические измерения зависимости интенсивности составляющих видимого триплета от условий разряда показали, что переходы $6^3P_{0,2} \to 6^3P_1$ начинают играть заметную роль при концентрациях электронов порядка $10^{12}$ см$^{-3}$, что совпадает с результатами, полученными методом крюков.

Физический институт
Ленинградского гос. университета
им. А. А. Жданова

## Цитированная литература

1. Каган Ю. М. и Пенкин Н. П., Изв. АН СССР, Серия физич., 14, *6*, 721 (1950).
2. Бутаева Ф. и Фабрикант В., Изв. АН СССР, Серия физич., 9, *3*, 230 (1945).
3. Паневкин К., ДАН СССР, 59, *4*, 683 (1948).
4. Kenty K., J. Appl. Phys., 21, 1309 (1950).
5. Фабрикант В., ДАН СССР, 15, *8*, 451 (1937).

В. С. РОССИХИН и И. Л. ЦИКОРА

# СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ВЫСОКОЧАСТОТНЫХ РАЗРЯДОВ В ГАЗАХ И ПЛАМЕНИ ПРИ АТМОСФЕРНОМ ДАВЛЕНИИ

Настоящая работа посвящена изучению спектров высокочастотных разрядов в воздухе, углекислом газе, ацетилене и ацетилено-воздушном пламени при атмосферном давлении.

Целью работы являлось изучение элементарных процессов, протекающих при этих разрядах, и, в частности, изучение механизма образования таких свободпых радикалов, как $C_2$ и CH, играющих важную роль в процессах горения.

Для получения разрядов высокой частоты были использованы два генератора: генератор затухающих колебаний, типа трансформатора Тесла, с частотой $1{,}6 \cdot 10^6$ Hz и ламповый генератор, собранный по трехточечной схеме, с частотой $2{,}85 \cdot 10^7$ Hz. Связь колебательного контура лампового генератора с разрядной камерой осуществлялась при помощи катушки связи.

Исследование спектров высокочастотного газового разряда в $CO_2$, $C_2H_2$ и воздухе выполнялось при помощи изготовленной из эбонита камеры с кварцевыми окнами. Исследуемый газ подавался в камеру под давлением, создаваемым разностью уровней воды в сообщающихся сосудах, в одном из которых находился газ.

Для получения спектров высокочастотного разряда в различных зонах пламени применялась горелка специальной конструкции.

Спектры фотографировались при помощи спектрографа ИСП-22 на пластинках изохром и НИКФИ, тип 3.

Изучение спектров высокочастотных разрядов в $CO_2$, $C_2H_2$ при атмосферном давлении позволило получить новые данные о механизме образования $C_2$ и CN. Образование этих радикалов при разряде в $CO_2$ возможно только при наличии процесса полной диссоциации молекулы $CO_2$ или CO. Образовавшиеся свободные атомы углерода, соединяясь с азотом, давали CN либо, полимеризуясь, образовывали радикалы $C_2$. Образование последнего при разряде в атмосфере ацетилена происходит за счет разрушения связи C—H в молекуле $H{-}C{\equiv}C{-}H$.

Образование радикала $C_2$ и твердого углерода в ацетилено-воздушном пламени идет по различным, возможно, конкурирующим механизмам: вплоть до содержания в смеси 12% ацетилена преобладают процессы образования свободных радикалов ($C_2$, CH, OH) и с дальнейшим обогащением смеси горючим начинают преобладать процессы, ведущие к образованию частиц твердого углерода.

Образование радикалов $C_2$ и угольных частиц как при разряде в $C_2H_2$, так и в пламени представляет собой два одновременных независимых процесса. Радикал $C_2$ в пламени образуется за счет отщепления атомов водорода от молекулы $C_2H_2$.

Наиболее вероятным механизмом образования CH в пламени является $C_2 + OH = CH + CO$.

Днепропетровский гос. университет

С. М. КИШКО и В. С. МИЛИЯНЧУК

# ВЛИЯНИЕ СВЕТА РТУТНОЙ ДУГИ НА ИЗЛУЧЕНИЕ ПЛАМЕНИ

С целью исследования возможного рассеяния света на молекулах в возбужденном состоянии мы облучали полным спектром ртутной дуги пламя светильного газа, в котором существует достаточная концентрация возбужденных молекул $C_2$, CH и OH. Если сравнить спектр пламени при воздействии на него светом ртутной дуги (рисунок, *б*; см. вклейку I, стр. 36) со спектром пламени, полученным в точно таких же условиях и при том же времени экспозиции (120 часов), но без облучения (рисунок, *а*), то видно, что при действии света на пламя возникают новые полосы, обозначенные на рис. *б* стрелками. Эти полосы соответствуют переходам между теми самыми электронными уровнями, что и полосы, возникающие в пламени без облучения. Под влиянием света ртутной дуги на пламя возникают также линии, соответствующие запрещенным переходам между вращательными уровнями. Из анализа вращательной структуры полос Свана $C_2$ (0, 0 и 2, 3) следует, что при действии света ртутной лампы на пламя возникают запрещенные ветви, соответствующие переходам с $|\Delta J| = 2$ и $|\Delta J| = 3$ ($J$ — вращательное квантовое число). Под влиянием света ртутной лампы увеличивается интенсивность обычных полос пламени.

Если использовать принцип соответствия, то оказывается, что в квантовых процессах второго порядка, за исключением резонансной флуоресценции, частота излучаемого света зависит от частоты падающего света. В случае же резонансной флуоресценции частота излучаемого света от частоты падающего света не зависит, однако излучаемая в этом процессе частота равна частоте, соответствующей разрешенному переходу. Следовательно, наблюдаемое явление не может быть объяснено как процесс второго порядка.

Из принципа соответствия следует, что возможны процессы третьего порядка, в которых частота излучаемого света не зависит от частоты падающего света. На возможность процесса третьего порядка указывает также изменение $J$ на три единицы. Из полученных методом квантовой электродинамики выражений для вероятностей переходов в процессах третьего порядка, в которых поглощается один фотон с импульсом $\hbar\mathbf{k}$ ($\mathbf{k}$ — волновой вектор) и испускаются два фотона с импульсами $\hbar\mathbf{k}$ и $\hbar\mathbf{k}'$, следует что: 1) в этих процессах возможны переходы $J \to J$, $J \to J \pm 1$, $J \to J \pm 2$ и $J \to J \pm 3$; 2) может быть нарушено правило отбора для колебательного квантового числа $v$; 3) правила отбора, относящиеся к четности, симметрии и положительности или отрицательности начального и конечного состояний, не нарушаются; 4) частота, излучаемая в рассматриваемых процессах, есть $\omega' = \frac{E_a - E_b}{\hbar}$ ($E_a$ и $E_b$ — значения энергии в начальном ($a$) и конечном ($b$) состояниях молекулы), т. е. не зависит от частоты падающего света.

Следовательно, в рассмотренных процессах третьего порядка возможно возникновение запрещенных линий, которые наблюдались в данной работе. Возникающие в результате рассмотренных процессов третьего порядка запрещенные линии могут иметь значительную интенсивность только в том случае, когда $\hbar\, c\,|\mathbf{k}| \sim E_a - E_l$ ($E_l$ — значение энергии в промежуточном состоянии молекулы $l$), т. е. в случае резонанса. Таким образом наблюдаемое явление можно объяснить как резонансную флуоресценцию третьего порядка.

Физический факультет
Львовского гос. университета

Т. Н. ПОПОВА и Н. А. ПРИЛЕЖАЕВА

# ИССЛЕДОВАНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ МОЛЕКУЛ ПО КОЛЕБАТЕЛЬНЫМ СОСТОЯНИЯМ В ТЛЕЮЩЕМ РАЗРЯДЕ

Относительная интенсивность полос в молекулярном спектре испуска-ния определяется вероятностью перехода $W_{ik}$ и заселенностью $n_i$ верхнего уровня:

$$I_{ik} = CW_{ik}n_i, \quad (1)$$

где $C$ — постоянная, практически не меняющаяся для полос данной сис-темы. Относительные величины $n_i$, т. е. распределение молекул по колеба-тельным уровням верхнего состояния, до сих пор не изучались.

В настоящей работе исследовались факторы, влияющие на заселенность верх-них колебательных состояний. Принцип исследования заключается в следую-щем: относительные интенсивности полос $I_{ik}$ определяются экспериментально, ве-личины $W_{ik}$ заимствуются из литератур-ных данных или вычисляются, если они не известны. Тогда формула (1) дает возможность найти отношения:

$$n_0 : n_1 : n_2 : \ldots,$$

т. е. относительные заселенности верх-них уровней.



Зависимость заселенности верхних уровней молекул $N_2$ и $CO^+$ от вели-чины колебательной энергии

В нашей работе были исследован[ы] вторая положительная система полос $N_2$, фиолетовая система полос CN [и] первая отрицательная система полос $CO^+$. Источником возбуждения спектра служил положительный стол[б] тлеющего разряда при плотности тока порядка 70 mA см$^{-2}$ или кон-денсированный разряд при $U = 10\,000$ V и $C = 0{,}01$ μF. Давлени[е] менялось в пределах 0,1 ÷ 8 мм. Относительные интенсивности полос определялись из спектрограмм методом фотографической фотометрии.

Вероятности перехода для второй положительной системы $N_2$ опреде-лялись графическим методом [1], для первой отрицательной системы $CO^+$ — по методу, предложенному Маннебаком [2], и для фиолетовой системы C[N] заимствованы из работы Орнштейна и Бринкмана [3].

В результате измерений оказалось, что заселенности верхних уровне[й] $n_i$ убывают с ростом энергии колебания $E_i$ соответствующих уровней [по] экспоненциальному закону (см. рисунок). Если это распределение пре[д]ставить в виде

$$n_i = n_0 e^{-\frac{E_i}{kT}},$$

то для температур, условно характеризующих распределение, получают[ся] данные, частично приведенные в таблице.

Таким образом, температура распределения оказывается значитель[но] выше температуры газа, но значительно ниже температуры электронов, которая в наших условиях должна лежать в пределах 20 000 ÷ 30 000°.

На основании наших данных можно сделать предварительный выв[од] о том, что вероятность возбуждения последовательных колебательн[ых] состояний электронным ударом падает по экспоненциальному зако[ну]

**Температуры (°K), характеризующие распределение молекул $N_2$, CN и $CO^+$ по колебательным уровням верхнего состояния**

| Условия разряда | $N_2$, вторая положит. система | CN, фиолетовая система | $CO^+$, первая отрицат. система |
|---|---|---|---|
| $P = 0{,}1$ мм, тлеющий разряд . . . . . . . . . . | — | — | 7000° |
| $P = 1$ мм, тлеющий разряд | 4500° | 5100° | 6000° |
| $P = 8$ мм, тлеющий разряд | 4400° | 5000° | — |
| $P = 0{,}1$ мм, конденсированный разряд . . . . . . | 5800° | 6000° | 8700° |

Вероятно, этим следует объяснить тот факт, что высокие колебательные состояния в спектрах разрядов при пониженном давлении представлены слабо.

Сибирский физико-технический институт
при
Томском гос. университете
им. В. В. Куйбышева

**Цитированная литература**

1. Gaydon A., Pearse R., Proc. Roy. Soc., 173, 37 (1939).
2. Manneback C., Physica, 17, 1001 (1952).
3. Ornstein L. S., Brinkman H., Proc. Amst. Soc., 34, 33 (1931).

---

**И. В. ВЕЙЦ, Л. В. ГУРВИЧ и В. В. КОРОБОВ**

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭНЕРГИЙ ДИССОЦИАЦИИ ОКИСЛОВ МЕТАЛЛОВ (SrO, CaO и MgO) ПО ИЗМЕРЕНИЮ ИНТЕНСИВНОСТИ РЕЗОНАНСНЫХ ЛИНИЙ АТОМОВ МЕТАЛЛА В СПЕКТРАХ ПЛАМЕН

Энергии диссоциации SrO, CaO и MgO определялись на основании наших измерений констант равновесия диссоциации окислов в пламенах $C_2H_2$ + воздух и $C_2H_2 + O_2$. Для этого в пламя, питаемое горючей смесью определенного состава, вводился при помощи распылителя Лундегардта раствор хлористой соли металла известной концентрации. Парциальное давление атомов металла $p_м$ определялось на основании измерения абсолютной интенсивности резонансных линий атомов металла в пламени на расстоянии 1—2 мм над внутренним конусом. Для исследования были выбраны следующие линии:

$$\text{Sr}\,(\lambda = 4607\ \text{Å},\ A_{mn} = 1{,}25\cdot 10^8\ \text{сек}^{-1}),\ \text{Ca}\,(\lambda = 4227\ \text{Å},\ A_{mn} = 1{,}48\cdot 10^8\ \text{сек}^{-1})\ \text{и Mg}\,(\lambda = 4571\ \text{Å},\ A_{mn} = 2{,}5\cdot 10^2\ \text{сек}^{-1}).$$

Температура пламени $T$ и парциальное давление атомарного кислорода $p_0$ вычислялись теоретически после определения состава горючей смеси. Парциальное давление паров окисла металла $p_{ом}$ вычислялось на основании известной концентрации раствора соли, состава горючей смеси и величины $p_м$ в предположении, что металл присутствует в пламени только в виде паров окисла и одноатомного металла. Специальные расчеты под-

твердили допустимость такого предположения. Энергии диссоциации вычислялись по уравнению:

$$D_0(\text{OM}) = T(\Delta\Phi^* - R\ln K_p), \tag{1}$$

где $T$ — температура пламени (°K), $\Delta\Phi^* = \Phi_{\text{м}}^* + \Phi_0^* - \Phi_{\text{ом}}^*$, а $K_p = \frac{p_0 p_{\text{м}}}{p_{\text{ом}}}$ — константа равновесия реакции диссоциации.

Значения $\Phi^*$ — потенциалов паров металлов, атомарного кислорода и окислов металлов — были вычислены методом статистической термодинамики [1, 2] для атомов — по постоянным, рекомендуемым Мур [3], а для окислов — по постоянным, найденным Лагерквистом с сотрудниками [4—6]. Определение энергии диссоциации каждого окисла проводилось в нескольких пламенах, питаемых горючими смесями различных составов и имевших различную температуру, что позволило избежать случайных ошибок. Энергия диссоциации $D_0$ окиси магния определялась также по изменению относительной интенсивности линии Mg в пламенах с различной температурой из уравнения:

$$\frac{p'_{\text{м}}}{p''_{\text{м}}} = \frac{J'_{\text{отн}}}{J''_{\text{отн}}}\cdot\frac{T'}{T''}\cdot\frac{Q(T')}{Q(T'')}\,e^{\frac{C_2}{\lambda}\left(\frac{1}{T'}-\frac{1}{T''}\right)} = \frac{\Sigma p'_{\text{м}}\left[e^{\Delta\Phi^*/R} + p''_0 e^{D_0/RT''}\right]}{\Sigma p''_{\text{м}}\left[e^{\Delta\Phi^*/R} + p'_0 e^{D_0/RT'}\right]}. \tag{2}$$

Все величины в этом уравнении могут быть измерены или вычислены, кроме $D_0$, которая является единственной неизвестной и определяется решением уравнения (2). Соответствующие измерения, выполненные отдельно для линии Mg $\lambda = 4571$ Å в пламенах $C_2H_2$ + воздух и для линии Mg $\lambda = 2852$ Å в пламенах $C_2H_2 + O_2$, привели к значениям $D_0$ для окиси магния, хорошо согласующимся между собой и со значением, найденным в результате измерений абсолютной интенсивности линии Mg $\lambda = 4571$ Å.

В результате проведенных исследований, с учетом величины возможных ошибок, были получены следующие значения:

$$D_0(\text{MgO}) = 100{,}0 \pm 3{,}0 \text{ ккал моль}^{-1},$$

$$D_0(\text{CaO}) = 114{,}3 \pm 3{,}0 \text{ ккал моль}^{-1},$$

$$D_0(\text{SrO}) = 110{,}8 \pm 3{,}0 \text{ ккал моль}^{-1}.$$

Исследование $K_p$ диссоциации SrO в широком интервале температур (2450 ÷ 3210° K) позволило определить $D_T$ (SrO) по зависимости $\ln K_p$ от $1/T$. Сравнивая соответствующее значение $D_0(\text{SrO}) = 116{,}0 \pm 4{,}0$ ккал моль$^{-1}$ с вычисленными по уравнению (1) значениями $D_0$(SrO) для различных возможных основных состояний SrO ($^1\Sigma$, $^3\Sigma$, $^3\Pi$), мы смогли решить дискутировавшийся в последние годы вопрос о типе основного электронного состояния молекул окислов щелочно-земельных металлов и показать, что оно является $^1\Sigma$ состоянием.

Институт горючих ископаемых
Академии наук СССР

**Цитированная литература**

1. Майер Д. и Майер М., Статистическая механика. — ИЛ, Москва, 1952.
2. Gordon A., Barnes C., J. Chem. Phys., 1, 297 (1933).
3. Moore Ch., Atomic Energy Levels, vol. I, II.— Washington, 1949, 1951.
4. Lagerqvist A., Uhler U., Ark. f. Fysik, 1, 459 (1949).
5. Almqvist G., Lagerqvist A., Ark. f. Fysik, 1, 477 (1949).
6. Lagerqvist A., Nature, 170, 885 (1952).

М. В. ДОЛИДЗЕ

## СПЕКТРОФОТОМЕТРИЯ НЕСКОЛЬКИХ ЗВЕЗД РАННИХ КЛАССОВ

Систематическое исследование спектров звезд типов Р Лебедя, Вольфа—Райе и Ве представляет интерес в связи с тем, что эти звезды не стационарны. Один из основных результатов, который получался при фотометрии непрерывного спектра,— низкая спектрофотометрическая температура ($T_c$) этих звезд, значительно отличающаяся от температуры ($T_{зв}$), которая соответствует их спектральному классу. В литературе указываются различные причины этого несоответствия.

В 1951—1952 гг. в Абастуманской астрофизической обсерватории АН ГрузССР нами получены спектрограммы 14 звезд названных выше типов, из них девяти звезд типа Р Лебедя, трех — типа Вольфа—Райе и двух — Ве-звезд. Нами также получены спектрограммы 28 звезд сравнения, часть из которых входит в гринвичскую программу градиентов. Спектрограммы получались на призменной камере с диаметром объектива 20 см, относительным отверстием 1 : 5 и преломляющим углом призмы 15°,5. Дисперсия равна 140 Å мм$^{-1}$ у $H_\gamma$. На пластинках Агфа «Астро» и Ильфорд «Зенит» в хорошем фокусе получался участок спектра от 3780 Å до $H_\beta$, а на панхроматических пластинках Агфа —5110 ÷ 6300 Å. Спектры обрабатывались на микрофотометре Молля с увеличением в 50 и 25 раз и частично на быстром микрофотометре.

Для всех 14 звезд определены относительные спектрофотометрические градиенты. Для звезд AG Пегаса и Р Лебедя отмечено изменение величины градиента с течением времени. Для Р Лебедя это изменение носит характер, подобный изменению блеска звезды за тот же период.

У звезд AG Пегаса и Р Лебедя определены декремент бальмеровской серии и температура методом Занстра по линиям водорода, гелия и «небулия».

Можно предположить, что указанное выше несоответствие между $T_c$ и $T_{зв}$ вызвано покраснением звезды из-за действия избирательного межзвездного поглощения. Для проверки этого вокруг Р Лебедя были выбраны две группы по 3—5 звезд, соответствующие двум значениям расстояния (1000 пс и 300 пс) до Р Лебедя, которые приводятся в литературе. Группа далеких звезд выбиралась так, чтобы искажение их межзвездным поглощением было одинаково.

Сравнивая распределение энергии в фотографической области спектра Р Лебедя со средним значением этого распределения в каждой из групп, можно сказать, что Р Лебедя имеет такое покраснение, как «далекая» группа. Поэтому в фотографической области $T_c$ оказывается нормальной для данного спектрального класса. При сравнении с «близкой» группой лишь половина покраснения объясняется межзвездной причиной; другая половина может быть объяснена по В. В. Соболеву наличием у звезды оболочки, понижающей $T_c$, или теорией протяженных фотосфер Козырева. На основе последней были проделаны дополнительные вычисления с учетом изменения коэффициента непрерывного поглощения с частотой.

Подобным образом, но уже по одной группе окружающих звезд, межзвездное искажение непрерывного спектра было учтено для двух звезд типа Вольфа—Райе и двух звезд типа Р Лебедя. Оказалось, что для этих звезд в фотографической области аномально-низкая $T_c$ почти полностью объясняется влиянием избирательного межзвездного поглощения.

Абастуманская астрофизическая обсерватория
Академии наук ГрузССР

---

А. Г. СЕВЕРНЫЙ

## ДЕЙТЕРИЙ В СПЕКТРЕ СОЛНЦА*

* Подробное изложение доклада опубликовано в ДАН СССР, 97, 789 (1954).

И. И. СОБЕЛЬМАН

# О ПРИМЕНИМОСТИ СТАТИСТИЧЕСКОЙ ТРАКТОВКИ УШИРЕНИЯ СПЕКТРАЛЬНЫХ ЛИНИЙ ВСЛЕДСТВИЕ ДАВЛЕНИЯ И ДОППЛЕР-ЭФФЕКТА*

В теории уширения спектральных линий исторически сложились две концепции — статистическая и ударная. В рамках первой предполагается, что распределение интенсивности в линии $I(\omega)\,d\omega$ пропорционально вероятности, с которой мгновенная частота осциллятора $\omega_p$ принимает значение, заключенное в интервале $\omega, \omega + d\omega$ [1—4]. В рамках второй концепции в основу кладется Фурье-анализ процесса:

$$f(t) = \exp\left\{i \int\limits_{-\infty}^{t} \omega_p(t')\,dt'\right\},$$

где $\omega_p = \omega_0 + \Delta(t)$; $\Delta(t) = C_n R^{-n}$ — сдвиг частоты колебаний осциллятора вследствие взаимодействия. При вычислении компоненты Фурье

$$f_\omega \backsim \lim_{T\to\infty} \frac{1}{(2\pi T)^{1/2}} \int\limits_{-T/2}^{T/2} \exp\{i[\varphi(t) - (\omega - \omega_0)t]\}\,dt, \qquad (1)$$

где $\varphi(t) = \int\limits_{-\infty}^{t} \omega_p(t')\,dt'$, предполагается, что наиболее существенным является внезапное возмущение, испытываемое излучающим атомом при достаточно близкой встрече с другой частицей (столкновении), вследствие чего излучение разбивается на ряд независимых некогерентных цугов. В (1) полагается $\varphi(t) = \omega_0 t + \overline{\alpha}_k$ в течение $\tau_k$; фаза $\overline{\alpha}_k$ скачком меняется в момент столкновения [1, 2]. Можно показать [5], что обе концепции представляют собой два предельных случая общего выражения (1). Так, при больших значениях $\omega - \omega_0$ в крыльях линии, при

$$\omega - \omega_0 \gg \frac{v^{n/(n-1)}}{C_n^{1/(n-1)}} = \Omega, \qquad (2)$$

где $v$ — относительная скорость, а $C_n$ и $n$ определяются типом взаимодействия, справедливо статистическое выражение для $I(\omega)\,d\omega$. Наоборот, для $\omega - \omega_0 \ll \Omega$ справедливо ударное распределение. Этот результат может быть легко понят с точки зрения общих спектральных закономерностей при частотной модуляции [6]. Рассмотрим два примера:

1) $\Delta = a\cos\mu t$; $\varphi(t) = \frac{a}{\mu}\sin\mu t$. Характер спектра целиком определяется величиной индекса модуляции $a/\mu$. В общем случае спектр содержит целый ряд компонент с частотами, кратными $\mu$; в предельном случае, когда $a/\mu \gg 1$, $I(\omega)\,d\omega$ совпадает со статистическим распределением, а ширина спектра — с шириной полосы качания $2a$.

2) Прямоугольная частотная модуляция: $\Delta = a_n$ при $t_n \leqslant t \leqslant t_n + \tau_n$; $a_n$ и $\tau_n$ — случайные независимые переменные. Для цуга $n$ $I_n(\omega)\,d\omega$ — полоса с шириной $2/\tau_n$, симметричная относительно $\omega_0 + a_n$. Легко видеть, что этот цуг дает вклад в интенсивность в малом частотном интервале вокруг $\omega_0 + a_n$, как того требует статистическая теория, если только $1/\tau_n \ll a_n$. Здесь роль индекса модуляции играет $a_n\tau_n$.

В обоих примерах решающим является отношение «глубины модуля-

* Подробное изложение доклада опубликовано в ДАН СССР, 98, *1*, 43 (1954).

ции» (в первом случае $a$, а во втором $a_n$) к «скорости модуляции» ($\mu$ и $1/\tau_n$ соответственно).

В нашей задаче максимальное смещение частоты при столкновении $C_n/\rho^n$ ($\rho$ — прицельное расстояние) и величина, обратная длительности столкновения, $v/\rho$, являются аналогами $a$ и $\mu$ и $a_n$ и $1/\tau_n$ соответственно. $\Omega$ имеет смысл индекса модуляции. $\Omega$ не зависит от плотности возмущающих частиц $N$. Распределение же интенсивности между областями $(\omega-\omega_0)>\Omega$ и $(\omega-\omega_0)<\Omega$ зависит от $N$. При не очень больших давлениях, когда $(^3/_4\pi N)^{1/3}$ много больше эффективного радиуса столкновения $\rho_0$, основная часть интенсивности попадает в область ударного уширения.

Совершенно аналогичная ситуация возникает при рассмотрении допплеровского уширения спектральных линий. Частота излучения атома, движущегося к наблюдателю со скоростью $v$, смещена на величину $\Delta\omega = \omega_0 v/c$, причем $v$ сохраняет постоянное значение $v_n$ в течение $\tau_n$ (времени свободного пробега). Поскольку $\tau_n$ и $v_n$ — случайные независимые переменные, мы опять встречаемся здесь с примером прямоугольной частотной модуляции, рассмотренной выше. Статистическое (обычно принимаемое [1]) выражение для допплеровского расширения линии справедливо только при $v_n\frac{\omega_0}{c}\tau_n \gg 1$ или $L \gg \lambda$, где $L$ — длина свободного пробега ($L = \bar{\tau}_n\bar{v}_n$), $\lambda$ — длина световой волны. При $L \leqslant \lambda$ решающую роль начинает играть нарушение когерентности при изменении $v$ $\left(\text{и, следовательно, } v\frac{\omega_0}{c}\right)$.

В этом случае для $I(\omega)\,d\omega$ легко получить дисперсионное распределение, аналогичное ударному, с шириной $2/\tau_0$, где $\tau_0$ — газокинетическое время свободного пробега.

Этот результат может иметь существенное значение для линий комбинационного спектра в газе, соответствующих полносимметричным колебаниям бездипольных молекул, для которых эффективный поперечник уширения может быть меньше газокинетического [7—9].

Изложенное выше показывает тем не менее, что ширина таких линий при давлении порядка атмосферы равна $2/\tau_0$ даже если ударный механизм в смысле Вейскопфа мало эффективен.

### Цитированная литература


1. Вейскопф В., УФН, **13**, 596 (1933).
2. Унзольд А., в Сборнике статей «Современные проблемы астрофизики и физики Солнца». — ИЛ, М., 1951.
3. Margenau H., Phys. Rev., **48**, 755 (1935).
4. Margenau H., Phys. Rev., **82**, 156 (1951).
5. Собельман И., ДАН СССР, **98**, *1*, 43 (1954).
6. Рытов С., Диссертация, Труды ФИАН СССР, **2**, *1*, 41 (1940).
7. Стерин Х., Диссертация, ФИАН, 1949.
8. Стерин Х., Изв. АН СССР, Серия физич., **14**, 411 (1950).
9. Собельман И., Изв. АН СССР, **17**, 554 (1953).


---

И. М. НАГИБИНА

## ГРАДУИРОВОЧНЫЕ ГРАФИКИ И ШИРИНА СПЕКТРАЛЬНЫХ ЛИНИЙ В ДУГОВОМ РАЗРЯДЕ ПЕРЕМЕННОГО ТОКА

1. В настоящей работе измерялась ширина спектральных линий некоторых элементов при разных концентрациях их в дуговом разряде переменного тока. Параллельно строились градуировочные графики. Объектами исследования являлись растворы солей соответствующих элементов в воде, наносимые в виде капель на угольные электроды.

Для линий Mn II 2949 Å, Pb I 2873 Å и Cd I 3261 Å вначале, при малых концентрациях, наблюдается линейная зависимость между логарифмом относительной интенсивности и логарифмом концентрации (рассчитывались «приведенные» концентрации — весовое отношение анализируемого элемента к элементу сравнения); затем начинается «загиб» градуировочного графика. Ширина указанных спектральных линий в области прямолинейного участка «кривой роста» не меняется, расширение этих спектральных линий начинается вблизи тех значений концентраций, которые отвечают отклонению градуировочного графика от прямой.

Для линии Mn II 2563 Å градуировочный график прямолинеен в пределах концентраций $0{,}5 \div 100\%$; измеренная ширина данной линии при этом постоянна и равна в среднем 0,065 Å.

2. Для получения истинной ширины измеренной линии необходимо учесть аппаратную функцию распределения интенсивности. При учете допплеровского распределения оказалось, что контур линии имеет дисперсионный характер.

Учет аппаратной функции свелся к вычислению интеграла вида:

$$I(u) = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\delta^2}{\mu^2 + \delta^2} \cdot \frac{\varepsilon^2}{\varepsilon^2 + r\,[4\pi t(\nu + \mu)\cos i - 2k\pi]^2}\, d\mu,$$

где $\mu = \nu - \nu_0$, $\delta$ — истинная ширина, $u \equiv 4\pi t \nu \cos i - 2k\pi$, $\varepsilon = 1 - r$ (здесь $r$ — коэффициент отражения полупрозрачных зеркал), $t$ — постоянная эталона.

Решение уравнения $I(u) = \frac{1}{2} I(0)$ дает при $r = 0{,}83 \div 0{,}87$

$$\gamma = 0{,}87\delta + 1{,}6\alpha,$$

где $\gamma$ — измеренная ширина, $\alpha$ — инструментальная ширина.

3. В работе [1] А. Я. Вятскин высказал предположение, что в расширении спектральных линий в дуговом разряде большую роль играют процессы тушащих столкновений возбужденных атомов или ионов с однородными атомами или ионами в разрядной области. В этом случае ширина линии должна быть пропорциональна плотности светящегося газа*. Проведенные эксперименты показали, что для исследуемых линий в той области концентраций, где имеется расширение линий, наблюдается линейная зависимость ширины линии от концентрации. При больших концентрациях обнаружено самообращение.

4. Ширина линии Mn II 2949 Å измерялась при разных силах тока (3, 6 и 9 A). Параллельно строились градуировочные графики при тех же условиях возбуждения.

Измерения показали, что «загиб» градуировочного графика наступает тем раньше, чем больше силы тока. Соответственно смещается в сторону низких концентраций и начало расширения линии Mn II 2949 Å. При этом сохраняется линейная зависимость ширины линии от концентрации.

5. Для выяснения влияния посторонних атомов на ширину линии измерялась ширина линии Mn II 2949 Å в случае тройных и более сложных растворов.

В бинарные растворы Mn-Cu вводились сернокислые соли: Zn, Al, Cd, Mg, Ni, Na, в концентрациях 15, 50 и 100% по отношению к внутреннему стандарту. Измерения показали, что так называемые «третьи составляющие» в пределах ошибок измерения не влияют на ширину линии Mn II 2949 Å.

6. Таким образом физическая ширина линии может однозначно характеризовать концентрацию атомов в облаке дугового разряда при описан-

* Экспериментальная часть работы [1] выполнена автором настоящей статьи.

ном способе внесения вещества в разряд. Полученная линейная зависимость может быть использована для количественного спектрального анализа растворов и порошков. Область определяемых концентраций может быть задана силой тока.

Автор выражает благодарность В. К. Прокофьеву и А. Я. Вяткину за интерес к работе и ценные советы.

Ленинградский
институт точной механики и оптики

Цитированная литература

1. Вяткин А. Я., Нагибина И. М., ДАН СССР, 98, *1*, 59 (1954).

---

В. Ф. КИТАЕВА

## ИССЛЕДОВАНИЕ ФОРМЫ И ШИРИНЫ СПЕКТРАЛЬНЫХ ЛИНИЙ В ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ДУГЕ ПОСТОЯННОГО ТОКА

В электрической дуге благодаря большой степени ионизации весьма существенное влияние на форму и ширину спектральных линий оказывают электрические поля заряженных частиц плазмы дуги (электронов и ионов).

Для линий с линейным штарк-эффектом это влияние можно рассматривать как статистический процесс, для линий с квадратичным штарк-эффектом — как ударный [1]. Имевшие до настоящего времени место экспериментальные исследования были в основном посвящены только линиям с линейным штарк-эффектом [2—4].

Основной целью настоящей работы было исследование форм линий с квадратичным штарк-эффектом в электрической дуге постоянного тока. Были исследованы линии Na 6160,7, 5153,6, 4752 Å (вторая побочная, резкая серия), Na 5890 Å (резонансная линия, главная серия), Na 4982,8 Å (первая побочная, диффузная серия). Таким образом нами были исследованы форма и ширина линий Na как вдоль серии, так и для различных серий. Кроме указанных выше линий, нами была исследована также линия Tl 5350 Å.

В результате исследования установлено, что форма линии Na 5890 Å с малым квадратичным штарк-эффектом (постоянная Штарка $\sim 10^{-6}$ Å см$^2$kV$^{-2}$) в дуге постоянного тока целиком определяется лоренцовскими соударениями и эффектом Допплера; как это и следовало ожидать [1], уширение за счет взаимодействия с ионами и электронами плазмы дуги мало по сравнению с допплеровским и лоренцовским уширениями.

Аналогичная картина имеет место и для линии Tl 5350 Å. Оптический радиус столкновения в дуге постоянного тока для линий Na 5890 и Tl 5350 Å с точностью до 10% совпадает с оптическим радиусом столкновений, измеренным для этих же линий в ацетилено-воздушном пламени. Установлено, что ширина линий второй побочной серии Na возрастает с ростом номера члена серии. Это находится в согласии с теорией, из которой следует, что, чем больше постоянная Штарка для линии, тем линия шире. Постоянные Штарка для линий Na 6160,7, 5153,6 и 4752 Å равны соответственно $0{,}7 \cdot 10^{-5}$, $2{,}5 \cdot 10^{-5}$ и $7{,}3 \cdot 10^{-5}$ (постоянная Штарка для линии 4752 Å взята из [1], постоянные Штарка для линий 6160,7 и 5153,6 Å рассчитаны нами), полуширины этих линий соответственно равны 0,147, 0,172 и 0,32 Å.

Линии Na 5153,6 и 4752 Å асимметричны — в сторону более длинных волн спад этих линий более пологий, чем в сторону коротких волн; асимметрия возрастает с ростом номера члена серии — для линии 6160,7 Å ее нет в пределах точности опыта, для линии 4752 Å она — наибольшая. Было проведено сравнение экспериментальных и теоретических данных для этих линий. Теоретические кривые рассчитывались с учетом только допплеровского и лоренцовского уширений. Для линии 6160,7 Å согласие экспериментальных и теоретических данных вполне удовлетворительное, для линий 5153,6 Å и 4752 Å такое согласие имеет место только для одной половины линии, другая половина экспериментальной линии отклоняется от теоретической.

Наиболее широкой из измеренных линий Na оказалась линия $\lambda = 4982,8$ Å диффузной серии. Ее полуширина составляет 0,50 Å.

Сопоставление полученных данных говорит о том, что спектральные линии в дуге имеют сильно отличающиеся полуширины: наиболее широки линии диффузной серии, наиболее узка резонансная линия; с ростом номера члена серии ширина спектральных линий одной серии возрастает.

Форма наиболее узких линий определяется эффектом Допплера и лоренцовскими соударениями с нейтральными частицами. Форма широких линий, повидимому, существенно зависит от взаимодействия возбужденного атома с заряженными частицами плазмы дуги.

Физический институт
им. П. Н. Лебедева
Академии наук СССР

**Цитированная литература**

1. Мандельштам С. Л., Соболев Н. Н., ЖЭТФ, 21, 350 (1951).
2. Reman G., Lijnverbreeding in de lichtboog. — Utrecht, 1937.
3. Данилова В. И., Изв. АН СССР, Серия физич., 11, 252 (1947).
4. Holtsmark J., Trumpy B., ZS. f. Phys., 31, 803 (1925).

---

Р. И. ТВЕРЯНКИНА

## СПЕКТРОГРАФЫ ДФС-2 И ДФС-3 С ДИФФРАКЦИОННЫМИ РЕШЕТКАМИ

В 1953 г. впервые в Советском Союзе были выпущены промышленностью два типа спектрографов с диффракционными решетками, предназначенные для качественного и количественного эмиссионного спектрального анализа металлов, сплавов, руд и минералов, а также для различного рода спектрографических исследований в области спектра 2000 ÷ 10 000 Å.

1. Спектрограф ДФС-2 построен по схеме Пашена — Рунге и состоит из двух самостоятельных оптических систем с вогнутыми диффракционными решетками с 600 или 1200 штр мм$^{-1}$ с радиусом кривизны 2 м. Конструктивно прибор представляет собой круглый металлический корпус *, в котором одна над другой, по окружности диаметром 2 м, равным радиусу кривизны решетки, расположены обе оптические системы. Каждая система имеет самостоятельную входную щель и кассетную часть. Длина спектра в диапазоне 2000 ÷ 10 000 Å получается равной 1000 и 2000 мм, линейная дисперсия 8,3 или 4,2 Å мм$^{-1}$; разрешающая сила 42 000 и 84 000

* См. рисунок в докл. В. А. Прокофьева (Изв. АН СССР, Серия физич., 18, стр. 649, рис. 11).

соответственно для решеток с 600 и 1200 штр мм$^{-1}$. Относительное отверстие 1 : 30. Кассета для пленки длиной 500 мм перемещается вдоль кассетной части и позволяет фотографировать любую область спектра.

Большой астигматизм системы с вогнутой диффракционной решеткой не позволяет вводить перед щелью ступенчатый ослабитель или диафрагму для ограничения спектра по высоте. Поэтому в приборе ДФС-2 имеется возможность располагать ступенчатые ослабители или специальные фильтры в кассете непосредственно перед пленкой и ослаблять таким образом только нужные спектральные линии. Ограничение спектра по высоте делается специальными щелевыми диафрагмами, располагаемыми также перед пленкой. Кассета допускает перемещение по высоте, позволяющее производить фотографирование нескольких спектров один под другим.

**2.** Спектрограф ДФС-3 построен по автоколлимационной вертикально-симметричной схеме с зеркальным объективом, фокус которого 4 м, и со сменными плоскими решетками с 600 или 1200 штр мм$^{-1}$. Конструктивно прибор представляет собой длинную сварную трубу*, на одном конце которой укреплен зеркальный объектив, а на другом находятся входная щель, кассетная часть и диффракционные решетки в держателе, поворачивающемся вокруг вертикальной оси. Решетки в приборе работают поочередно. Если в предыдущем приборе спектр в пределах всего рабочего диапазона получался одновременно, то в этом приборе отдельные участки спектра приводятся на пластинку поворотом диффракционной решетки. Одновременно на пластинку длиной 24 см попадает участок спектра длиной 1000 или 500 Å при линейной дисперсии 4 и 2 Å мм$^{-1}$; разрешающая сила прибора 72 000 и 144 000 соответственно для решеток с 600 или 1200 штр мм$^{-1}$. Относительное отверстие системы 1 : 42.

Качество спектра и разрешающую способность приборов ДФС-2 и ДФС-3 можно оценить, сопоставляя их со спектрами призменных спектрографов с близкой дисперсией и относительным отверстием. Так, в спектре железа, полученном на спектрографе ДФС-2 с решеткой 1200 штр мм$^{-1}$ (линейная дисперсия 4,2 Å мм$^{-1}$ в области 3100 Å), можно заметить хорошее разрешение близко расположенных линий на расстояниях $\Delta\lambda = 0{,}093$ и 0,077 Å; между тем спектрограф КС-55 при линейной дисперсии 4,6 Å мм$^{-1}$ в этой области такого разрешения не даст.

Сопоставляя спектры железа в области 2350 Å от спектрографа ДФС-2 с решеткой 600 штр мм$^{-1}$, имеющего линейную дисперсию 8,3 Å мм$^{-1}$, и спектрографа ИСП-22 (линейная дисперсия 6,5 Å мм$^{-1}$), наблюдаем хорошее разрешение линии 2348,303—2348,099 Å в обоих спектрографах, несмотря на разность дисперсий.

Сравнивая спектры в области 4200 Å камеры УФ-85, дисперсия которой составляет 3 Å мм$^{-1}$, со спектром прибора ДФС-2 с решеткой с 1200 штр мм$^{-1}$ (дисперсия 4,2 Å мм$^{-1}$), наблюдаем у ДФС-2 хорошее разрешение линий, расположенных на расстоянии $\Delta\lambda = 0{,}12$ Å, и четкие линии спектра.

Спектр полосы циана 3883,4—3871,4 Å, полученный в первом и во втором порядках спектрографа ДФС-3, показывает высокое качество и разрешающую способность прибора; здесь мы наблюдаем свободное разрешение линий с расстоянием в 0,05 Å. При фотографировании тонкой структуры ртутных линий со спектрографом ДФС-3 и решеткой 1200 штр мм$^{-1}$ особенно четкая картина получилась на линиях 4358 и 3655 Å, где наблюдаются все компоненты.

Решетки 1200 штр мм$^{-1}$, поставленные в спектрографах ДФС-2 и ДФС-3, имеют максимум концентрации энергии в области 2800 Å в первом порядке; они дают возможность работать в коротком ультрафиолете 1976 Å без заметного ослабления спектра.

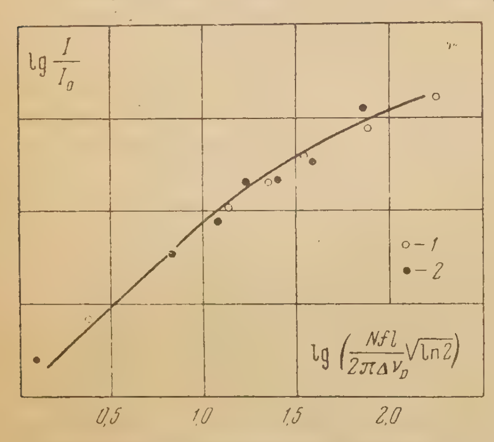
---

* См. рисунок в докл. В. К. Прокофьева (там же, стр. 650, рис. 12).

В. С. МЕЛЬЧЕНКО

# ВЛИЯНИЕ САМОПОГЛОЩЕНИЯ НА ИНТЕНСИВНОСТЬ СПЕКТРАЛЬНЫХ ЛИНИЙ В ДУГЕ ПОСТОЯННОГО ТОКА

Экспериментальные данные многих авторов показывают, что существенное влияние на интенсивность спектральных линий оказывает поглощение света в самом источнике, называемое самопоглощением (или реабсорбцией). Для разрядов при атмосферном давлении не существует не только метода учета самопоглощения, но даже метода, позволяющего судить о том, имеет ли вообще место самопоглощение или оно отсутствует.




Зависимость интенсивности линий от концентрации атомов натрия в дуговом промежутке. Кривая—теоретическая; экспериментальные точки: 1 — λ = 6161 Å, 2 — λ = 6154 Å

Экспериментальная часть нашего исследования заключалась в измерении зависимости интенсивности спектральных линий натрия от концентрации излучающих атомов. Концентрацию излучающих атомов в дуговом промежутке мы изменяли путем введения в пробу различных концентраций соли NaCl. Измерение абсолютных концентраций производилось методом, разработанным ранее [1]. Степень ионизации измерялась по линиям Ba I 4726 Å и Ba II 4900 Å. Контроль температуры дуги производился по линиям Cu I 5106, 5218—20 Å.

Измерения показали, что концентрация атомов натрия в дуговом промежутке изменяется линейно от $2{,}5 \cdot 10^{15}$ см$^{-3}$ при содержании 1% NaCl до $25 \cdot 10^{15}$ см$^{-3}$ при содержании 30% NaCl в пробе. Степень ионизации легко ионизуемой компоненты дугового газа уменьшается пропорционально увеличению концентрации натрия от 0,9 при 1% NaCl до 0,41 при 30% NaCl в пробе.

Таким образом, концентрация нейтральных атомов натрия, принимающих участие в излучении и поглощении исследованных атомных линий, изменяется нелинейно в диапазоне $2{,}5 \cdot 10^{14} \div 1{,}5 \cdot 10^{16}$ см$^{-3}$ при изменении концентрации NaCl в пробе $1 \div 30\%$. Для этого интервала концентраций был в дальнейшем рассчитан теоретический ход зависимости интенсивности от концентрации. Среднее значение температуры газа оказалось равным 5600° K.

Ход зависимости интенсивности линий натрия с изменением концентрации его атомов мы определяли путем сравнения с интенсивностью гомологических линий бария. Ширина щели спектрографа выбиралась так, чтобы измерялась полная суммарная интенсивность линий. Измерения были проведены для линий 2-го и 3-го дублетов главной серии и двух дублетов I и II побочных серий натрия: λ = 3303, 2853, 6161, 6155, 5688, 5683 Å. Все измерения проводились обычным методом фотографической фотометрии.

Для расчета интенсивности линий, излучаемых дуговым разрядом, было использовано выражение:

$$I = I_0 \int_0^\infty (1 - e^{-k_\nu l})\, d\nu, \qquad (1)$$

где $I_0$ — интенсивность излучения абсолютно черного тела для частоты

данной линии при температуре источника, $k_\nu$ — коэффициент поглощения внутри линии, $l$ — толщина излучающего слоя (в наших условиях $l$ — диаметр дуги, равный 3 мм).

Мы принимали, что $k_\nu$ обусловлено одновременным действием уширения за счет столкновений и эффекта Допплера. Величины $k_\nu$ рассчитывались и дальнейшие вычисления (1) производились графически.

Совпадение экспериментальных и теоретических данных получалось достаточно хорошее (см. рисунок).

Построение так называемых кривых роста для исследованных линий показывает, что отклонение хода интенсивности от линейной зависимости от концентрации атомов становится заметным при значении

$$\lg\left(\frac{Nfl}{\pi\Delta\nu_D}\sqrt{\ln 2}\right) = 1{,}2, \tag{2}$$

где $N$ — концентрация атомов на нижнем для данной линии уровне, $f$ — сила осциллятора, $\Delta\nu_D$ — допплеровская ширина линии (в качестве примера на рисунке приведена теоретическая кривая и нанесены экспериментальные точки для линий дублета 6161, 6154 Å (нижние уровни — $3^2P_{3/2}$ и $3^2P_{1/2}$)).

Из (2) можно определить предельную концентрацию $N_{пред}$, при которой на интенсивность линии резко начинает влиять самопоглощение. Так как зависимость концентрации атомов в светящемся облаке от концентрации элемента в пробе измерялась экспериментально, оказалось возможным найти предельные концентрации натрия в пробе для различных линий.

Условием (2) можно пользоваться для определения предельных концентраций не только атомов натрия, но и других элементов.

Сделав некоторые допущения относительно поступления различных элементов из пробы в разряд, мы попытались определить предельные весовые концентрации для различных линий 16 элементов. Ориентировочно для большинства резонансных линий самопоглощение начинает играть роль при концентрациях элементов в пробе, значительно меньших 1 %, а для особенно интенсивных линий — при концентрациях порядка $10^{-4}$ %. Для уточнения этих данных необходимы исследования поступления различных элементов из пробы в разряд.

Сибирский
Физико-технический институт
при
Томском гос. университете
им. В. В. Куйбышева

Цитированная литература

1. Прилежаева Н. А. и Горячев В. Н., Изв. АН СССР, Серия физич., 14, 732 (1950).

---

Л. А. КОРОСТЫЛЕВА, А. Р. СТРИГАНОВ и Н. М. ЯШИН

## СВЕРХТОНКАЯ СТРУКТУРА СПЕКТРАЛЬНЫХ ЛИНИЙ И СПИНЫ ЯДЕР $U^{233}$ и $Pu^{239}$*

В начале 1953 г. нами, а также независимо С. Э. Фришем, Н. И. Калитиевским и М. П. Чайка были измерены спектроскопическим путем спины ядер $U^{233}$ и $Pu^{239}$. В дальнейшем нами были проведены более подробные исследования сверхтонкой структуры линий упомянутых изотопов, результаты которых кратко изложены ниже.

* Более подробное изложение доклада напечатано в ЖЭТФ, 28, 471 (1955).

В качестве прибора высокой разрешающей силы был использован эталон Фабри—Перо (ИЗС-9) со стеклянными пластинками, скрещенный с трехпризменным стеклянным спектрографом Штейнгеля. Источником возбуждения служила разрядная трубка с полым катодом, охлаждаемая водой. Трубка присоединялась для откачки и наполнения аргоном к вакуумной установке с циркуляционной системой.

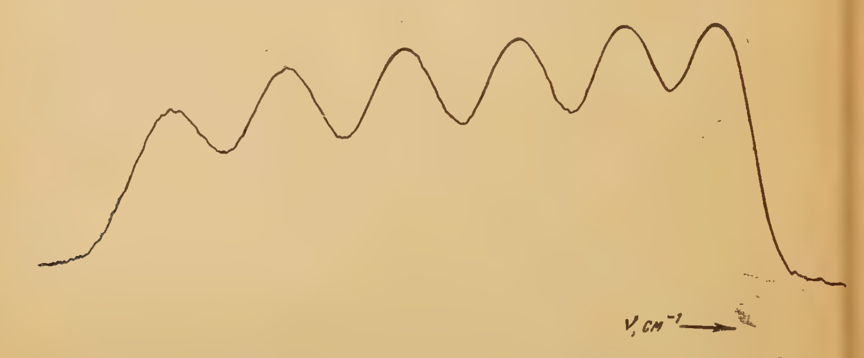



Рис. 1. Микрофотограмма сверхтонкой структуры линии UI 5915,40 Å

Для исследования сверхтонкой структуры спектральных линий $U^{233}$ и $Pu^{239}$ были использованы чистые изотопы в виде окисных соединений $U_3O_8$ и $PuO_2$. В трубку закладывались пробы от 3,5 до 8 мг. Для возбуждения спектров окись-закись урана и окись плутония восстанавливались до металла непосредственно в разрядной трубке атомарным водородом в условиях электрического разряда. На трубку накладывалось постоянное напряжение от высоковольтного выпрямителя. Оптимальными условиями возбуждения урана и плутония являются: давление аргона в разрядной трубке 2 мм рт. ст., сила тока ~0,2 А. Было получено несколько спектрограмм в области 4100 ÷ 6500 Å со сверхтонкой структурой урана и плутония с промежутками в эталоне 6, 10 и 15 мм, с экспозицией в 20—30 мин.

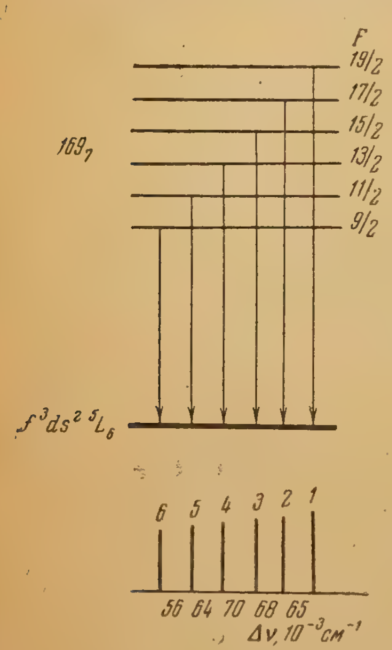



Рис. 2. Схема переходов и сверхтонкая структура линии UI 5915,40 Å

Тщательный анализ спектрограмм $U^{233}$ позволил нам обнаружить заметную сверхтонкую структуру на 12 линиях. Среди них полностью разрешенная шестикомпонентная структура найдена на четырех линиях: 6826,93, 5976,32, 5915,40 и 4515,28 Å. Основываясь на шестикомпонентной сверхтонкой структуре линий, легко сделать заключение, что спин ядра $U^{233}$ равен 5/2.

Наиболее подробно нами была изучена сверхтонкая структура $U^{233}$ на дуговой линии 5915,40 Å. На рис. 1 приведена микрофотограмма сверхтонкой структуры этой линии с шестью компонентами постепенно уменьшающейся в сторону уменьшения волновых чисел интенсивности. На рис. 2 вверху дана схема переходов, а внизу схематически представлена структура линии 5915,40 Å. Схема переходов построена на основе экспериментально найденного направления падения интенсивности компонент сверхтонкой структуры, с учетом правила интенсивностей и в предполо-

жении, что расщепление испытывает только верхний терм. Последнее одтверждается тем, что линия 6826,93 Å с тем же самым нижним термом меет в два раза меньшую ширину расщепления и обратное падение интенсивности в компонентах сверхтонкой структуры. Соотношение интенивностей компонент сверхтонкой структуры оказалось равным:

$$i_1 : i_2 : i_3 : i_4 : i_5 : i_6 = 34 : 30 : 28 : 25 : 21 : 19,$$

ткуда следует, что в пределах погрешности измерений правило интенсивостей соблюдается. Интервалы между компонентами, начиная с длинно-

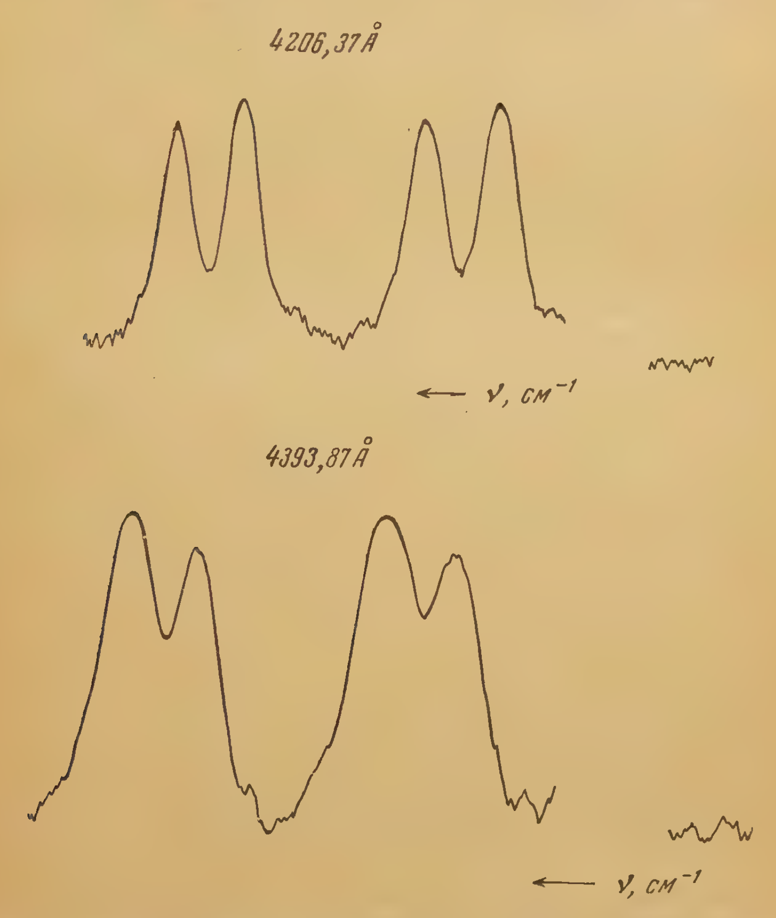



Рис. 3. Микрофотограммы сверхтонкой структуры двух линий плутония

олновой, оказались равными: 0,056, 0,064, 0,070, 0,068, 0,065 см$^{-1}$. равнение экспериментальных и теоретических данных показывает, что айденные между компонентами расстояния не укладываются в правило нтервалов. Это говорит о наличии у ядра $U^{233}$ большого квадрупольного омента. Учитывая, что, согласно Андерсону и Вайту [1], полная шиина расщепления линии 5915,40 Å в случае $U^{235}$ равна 0,21 см$^{-1}$, можно убо оценить отношение магнитных моментов $U^{233}$ и $U^{235}$:

$$\frac{\mu_{233}}{\mu_{235}} = \frac{0{,}323}{0{,}21} \approx 1{,}5.$$

Так как магнитный момент $U^{235}$ отрицательный [2], то из расщепле я линии 5915,40 Å для $U^{233}$ следует, что магнитный момент ядра $U^{23}$ дет положительным.

Подробный анализ спектрограмм, снятых для исследования сверхтоній структуры в спектре плутония, показал, что около 70 линий расщеп-

ляются на две компоненты. Из них наиболее яркими являются следующие линии: 4196,16, 4206,37, 4298,14, 4393,87, 4396,31, 4406,73, 4441,57, 4456,61, 4468,48, 4472,70, 4504,80, 4535,95, 4630,82, 4664,10 Å. Исходя из дублетной сверхтонкой структуры спектральных линий плутония, следует, что спин ядра $Pu^{239}$ равен 1/2.

Полная ширина сверхтонкой структуры для линий плутония колеблется в пределах 0,04 ÷ 0,2 $см^{-1}$. Наибольшее расщепление обнаружено у линий: 4097,51, 4468,48, 4472,70, и 4504,80 Å. Большинство расщепленных линий плутония имеют приблизительно равноинтенсивные компоненты. У ряда линий компоненты сверхтонкой структуры сильно различаются по интенсивности, причем у некоторых линий более яркой является длинноволновая компонента, тогда как у других линий, наоборот, более яркой является коротковолновая компонента. В качестве примера на рис. 3 приведены микрофотограммы сверхтонкой структуры линий 4206,37 и 4393,87 Å в двух порядках. Тот факт, что у некоторых линий более яркой является длинноволновая компонента, а у других, наоборот, — коротковолновая, объясняется расщеплением разных уровней (верхних или нижних). Возможно также, что здесь проявляется обращенность подуровней сверхтонкой структуры.

Из найденной величины спина для $Pu^{239}$ следует, что в соответствии с теорией квадрупольный момент для этого ядра равен нулю.

В заключение отметим, что годом позже наши данные по спинам $U^{233}$ и $Pu^{239}$ были подтверждены Слюсом и Макнелли [2], Ван-ден-Бергом, Клинкенбергом и Реньо [3].

**Цитированная литература**


1. Anderson O. E., White H. K., Phys. Rev., 71, 911 (1947).
2. Sluis K. L. V., McNally J. R., J. Opt. Soc. Am., 44, 87 (1954).
3. Van den Berg M., Klinkenberg P. F. A., Regnaut P., Physica, 20, 37 (1954).


---

А. Р. СТРИГАНОВ, Л. А. КОРОСТЫЛЕВА и Ю. П. ДОНЦОВ

## ИЗОТОПИЧЕСКОЕ СМЕЩЕНИЕ В СПЕКТРЕ ПЛУТОНИЯ*

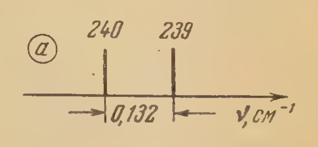
Целью настоящей работы, которая была выполнена в середине 1953 г., являлось обнаружение изотопического смещения в спектре плутония. Исследования были проведены на такой же установке, которая была использована для расщепления спектральных линий $U^{233}$ и $Pu^{239}$ [1]. Проба плутония представляла собой смесь двух изотопов $Pu^{239} + Pu^{240}$ в виде двуокиси. В разрядную трубку была заложена проба весом около 8 мг. Окись плутония восстанавливалась до металла атомарным водородом в условиях электрического разряда. Возбуждение осуществлялось при давлении аргона в 1—2 мм рт. ст. и силе тока 0,2 А. Были сняты два спектра в области 4100 ÷ 6500 Å с экспозицией 60 мин; в эталоне Фабри—Перо промежуток между пластинами был взят 10 и 15 мм.

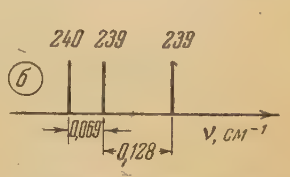
На полученных спектрограммах найдено около двух десятков линий с признаками изотопической структуры. Некоторые из найденных нами линий состояли из двух компонент, другие — из трех компонент. Сравнивая визуально структуру этих линий в спектрограммах пробы $Pu^{239} + Pu^{240}$ со структурой тех же линий в спектрограммах пробы $Pu^{239}$, мы установили, что одна из компонент в структуре этих линий принадлежит изотопу $Pu^{240}$. На рисунке приведена в качестве примера схематическая структура двух линий 4493,67 и 4206,37 Å, из которых одна

* Более подробное изложение доклада напечатано в ЖЭТФ, 28, 480 (1955).

стоит из двух компонент, а другая из трех. Нами были измерены тенсивности компонент ряда спектральных линий с изотопической руктурой, что подтвердило наличие в спектре плутония изотопического ещения.

В изученной нами области было обнаружено 13 линий плутония чисто изотопической структурой: 4140,10 4151,38, 4159,87, 4478,63, 84,20, 4493,67, 4506,56, 4567,28, 4798,93, 86,72, 5044,53, 5590,51 и 5630,48 Å и 6 лий с изотопической и сверхтонкой структурой: 06,37, 4396,31, 4468,48, 4472,70, 4676,18 и 92,63 Å. За исключением линии 6192,63 Å, всех остальных линий найдено отрицатель- е смещение (т. е. компонента $Pu^{240}$ смещает- в сторону меньших волновых чисел). Велина изотопического смещения в спектре плутоя лежит в пределах $0{,}08 \div 0{,}29$ см$^{-1}$ при зности массовых чисел двух изотопов $\Delta A = 1$. ибольшее смещение обнаружено на линиях: 59,87, 4396,31, 4468,48, 4484,20, и 4986,72 Å.




Структура двух линий плутония: *а* — линии $\lambda = 4493{,}67$ Å, *б* — $\lambda = 4206{,}37$ Å

Изотопическое смещение в спектре плутония изко по своей величине к смещению в спеках урана [2] и тория [3]. Если сравнить изопическое смещение в спектрах актинидных элементов с изотопическим ещением в спектрах предшествующих тяжелых элементов (Hg, Tl, Pb), гко обнаружить, что в области актинидных ядер имеет место «скачок» изотопическом смещении. Такие «скачки» были уже обнаружены в слуе церия, неодимия, самария и европия, а также свинца. В настоящее емя установлено, что «скачки» у этих элементов связаны с очень большим менением формы ядра. Опираясь на эту теорию, можно, повидимому, ьяснить и относительно большое изотопическое смещение в спектрах тинидных элементов.

**Цитированная литература**

Коростылева Л. А., Стриганов А. Р., Яшин Н. М., см. в этом же номере журнала, стр. 31.
McNally J. R., J. Opt. Soc. Am., 39, 271 (1949).
Stukenbrocker G. L., McNally J. R., J. Opt. Soc. Am., 43, 36 (1953).

---

**А. М. НИЖИН и Ф. З. ПЕДОС**

## КОПИИ (РЕПЛИКИ) ДИФФРАКЦИОННЫХ РЕШЕТОК

Диффракционные решетки имеют большое значение для развития ектрального приборостроения. Однако использованию их препятствует ачительная сложность изготовления их и высокая стоимость.

В ряде спектральных приборов с небольшими фокусными расстояния- (до одного метра) с успехом могут быть использованы копии диффраконных решеток.

В литературе описаны различные способы изготовления копий диффакционных решеток [1—5]. Эти способы, представляющие определений интерес, имеют ряд существенных недостатков, которые по тем или ым причинам не могут обеспечить точное копирование диффракционх решеток.

Особого внимания заслуживают способы копирования, основанные применении тонких слоев полимеров, закрепленных на жесткой основе.

В результате усовершенствования известных способов копировани и разработки оригинальных приемов выполнения основных операций переноса микрорельефа решетки на желатиновый слой [5] нами получены достаточно удовлетворительные копии плоских диффракционных решеток. Плоские отражательные копии были получены с диффракционных решеток, нарезанных на слое алюминия, нанесенном на стекло. В частности, копии получались с решетки с 600 штр $мм^{-1}$, с размером заштрихованной части 50 × 60 мм, которая в первом порядке спектра при длине волны 5893 Å отражает 74 % света и имеет разрешающую способность 36 000.

Оценка качества спектральных линий, получаемых при помощи копий, и определение разрешающей способности производились визуальным способом на спектральном приборе с фокусным расстоянием 1 м при ширине щели 0,015 мм и увеличении микроскопа 20×. Значительная часть полученных копий в первом порядке спектра разрешала спектральные линии железа (в дуге) с длиной волны 4957,61 и 4957,31 Å, что соответствует разрешающей способности 16 000. При контроле на спектральном приборе с фокусным расстоянием 3 м обнаружено, что лучшие копии имеют разрешающую способность в первом порядке спектра до 30 000.

Контроль копий на интерферометре показал, что отклонение от плоскости заштрихованной части копии в нулевом порядке спектра не превышает 0,13 μ. Ошибки фронта диффрагированной волны в первом порядке спектра для копий с разрешающей способностью 16 000 и более также не превышают 0,13 μ на площади 45 × 45 мм. Интерферограммы одной из таких копий в нулевом (*а*) и первом (*б*) порядке спектра приведены на рисунке (см. вклейку I, стр. 56).

Испытания копий показали также, что копии стабильны во времени мало чувствительны к колебаниям температуры и по способности концентрировать свет практически сравнимы с оригиналом.

Полученные копии диффракционных решеток с успехом могут быть использованы в спектральных приборах малой и средней дисперсии.

### Цитированная литература

1. Wallace R. J., Astr. Journ., 22, 123 (1905).
2. Wood R. W., Nature, 140, 723 (1937).
3. Wood R. W., JOSA, 36, 715 (1946).
4. Сойер Р., Экспериментальная спектроскопия, стр. 150.—ИЛ, М., 1953.
5. Merton S. T., Proc. Roy. Soc., 201, 187 (1950); Dew G. D., Sayce L. A., Proc Roy. Soc., 207, 278 (1951).

---

И. В. ПОДМОШЕНСКИЙ и Л. Д. КОНДРАШЕВА

## ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ УСТАНОВКА ДЛЯ КОЛИЧЕСТВЕННОГО СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА

Из методов эмиссионного спектрального анализа в смысле возможност серьезного усовершенствования, повышения быстроты и точности наи более перспективным является фотоэлектрический метод. За последне десятилетие опубликован ряд работ, посвященных описанию фото электрических установок, где в качестве приемников излучения исполь зуются фотоэлектронные умножители*.

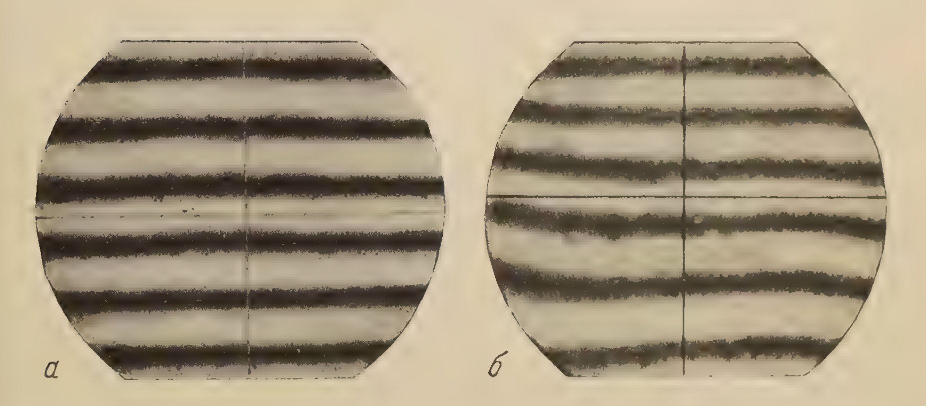
* Исключение составляют работы М. М. Авербуха и др., Завод. лабор., 20, (1954).

*К докл. С. М. Кишко и В. С. Милиянчук*




Спектр пламени светильного газа (смеси пропан — бутан):
*а* — без облучения, *б* — при облучении его светом ртутной дуги

*К докл. А. М. Нижина и Ф. З. Педос*

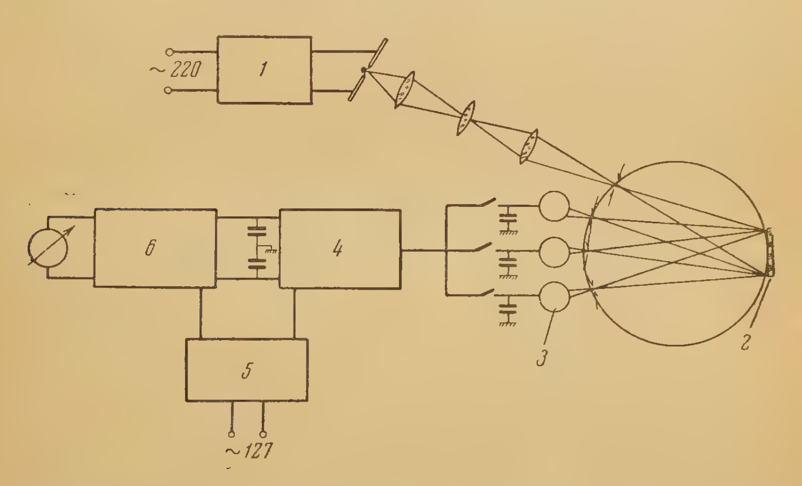



Интерферограммы желатиновых копий плоской диффракционной решетки, нарезанной на алюминии, нанесенном на стекле: *а* — в нулевом порядке, *б* — в первом порядке спектра

Фотоэлектронные умножители с сурьмяно-цезиевым катодом обла-ают меньшей стабильностью чувствительности и на порядок меньшим отношением сигнала к темновому току по сравнению с сурьмяно-цезие-ыми фотоэлементами, снабженными охранным и изоляционным кольцами. днако применение фотоэлементов ограничено из-за отсутствия надежных лектронных схем для точного измерения слабых фототоков.

В данной фотоэлектрической установке для регистрации интенсивно-тей спектральных линий применены сурьмяно-цезиевые фотоэлементы в виолевых баллонах (СЦВ-6).

На рисунке приведена блок-схема установки.




Блок-схема фотоэлектрической установки: *1* — источник света, *2* — диффракционная решетка, *3* — фотоэлементы, *4* — ламповый электрометр, *5* — электронный стабилизатор, *6* — ламповый вольтметр

Для получения спектра в области 2000 ÷ 5000 Å используется вогну-ая диффракционная решетка с 1200 штр $мм^{-1}$ с радиусом кривизны 2 м с дисперсией 4 Å $мм^{-1}$ в первом порядке.

Система подвижных выходных щелей позволяет одновременно выде-ить восемь спектральных линий.

В установке приняты специальные меры для термостатирования снижения вибраций.

Регистрация фототока производится по методу накопления заряда. Усиление заряда осуществляется специально разработанным ламповым лектрометром. Обычно используются ламповые электрометры с электро-етрическим входом и постоянной времени порядка $10^4$ сек. В данной установке применена импульсная схема измерения. При измерении на-опительный конденсатор разряжается через сопротивление входа лам-ового электрометра за время $5 \cdot 10^{-3}$ сек. Кривая разряда усиливается усилителем переменного тока, а затем ограничивается. На выходе роходит П-образный импульс тока, заряжающий конденсатор большой мкости. Заряд этого конденсатора пропорционален логарифму заряда акопительного конденсатора.

Дифференциальный ламповый вольтметр измеряет разность зарядов ыходных конденсаторов, следовательно, отсчеты, даваемые прибором, ропорциональны логарифму относительной интенсивности спектраль-ых линий. Кроме того, этот вольтметр применяется также для установки ыходных щелей на спектральные линии. Такая схема позволяет умень-ить входное сопротивление электрометра примерно на 6 порядков, что лучшает помехоустойчивость схемы и снижает электрометрические тре-ования к входной лампе.

Процесс измерения автоматизирован. Питание схем осуществляется от сети переменного тока и стабилизировано электронным стабилизатором. Источник возбуждения спектра — генератор с электронным управлением*. Электронные схемы защищены от электромагнитных наводок и работа собственного генератора и соседних не влияет на результаты измерений.

Погрешность при электрических и фотометрических испытаниях не превышала 1%.

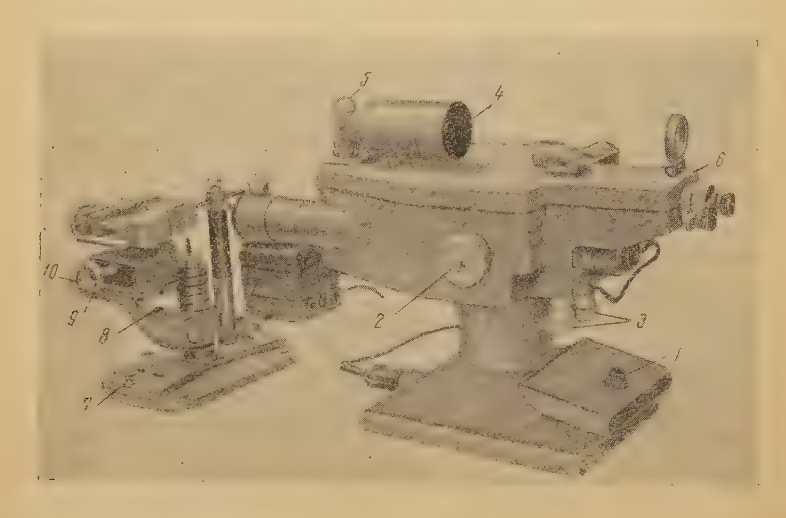
Проведенные испытания установки на анализе малолегированных сталей показали, что фотоэлектрический метод не уступает в точности фотографическому.

---

Е. Л. БЕРМАН

## СТИЛОМЕТР СТ-7

Стилометр представляет собой специализированную установку для экспрессного количественного спектрального анализа металлов и сплавов и приспособлен для работы как с дугой, так и с искрой. Он имеет трехпризменную диспергирующую систему постоянного отклонения. Переход от одной области спектра к другой осуществляется поворотом блока диспергирующих призм.




Дисперсия, светосила, разрешающая способность прибора и увеличение зрительной трубы обеспечивают наблюдение необходимых аналитических линий в спектрах черных и цветных сплавов. Для освещения щели стилометра имеются два сменных конденсора: один — короткофокусный, другой — длиннофокусный. Работа на приборе может производиться с любым из них, в зависимости от установленного расположения штативной группы и прибора. Для фотометрирования спектральных линий в приборе СТ-7 применены фотометрические клинья вместо поляризационных призм. Из спектральной разделительной призмы, расположенной непосредственно за фокальной поверхностью зрительной трубы свет идет в двух разных направлениях, приблизительно с одинаковой интенсивностью. Пройдя далее через фотометрические клинья, которые

---

* См. доклад М. И. Демидова, Н. Н. Огурцовой и И. В. Подмошенского в этом номере журнала, стр. 72.

| № п/п | Название сплавов | Определяемый элемент | Пределы концентраций, % | Пары линий λ, Å | |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | Силумин АЛ-2 | Кремний<br>Железо<br>Медь | 10÷13<br>0,8÷1,5<br>до 0,8 | Si 6371,3<br>Fe 5269,5<br>Cu 5105,5 | Fe 6400<br>Cu 5292,5<br>Fe 5110,4 |
| 2 | Кремнистая латунь ЛКС-65-1,5-3 | Кремний<br>Цинк<br>Свинец | 1,3÷1,6<br>28,5÷31,5<br>2,5÷3,5 | Si 6346,6<br>Zn 6362,3<br>Pb 5608,8 | Fe 6400<br>Fe 6400<br>Fe 5615,6 |
| 3 | Латунь Л-62 | Цинк | 36,5÷39,5 | Zn 6362,3 | Fe 6400 |
| 4 | Кремнистая латунь ЛК-80-3 | Кремний<br>Цинк | 2,5÷4<br>15÷18,5 | Si 6346,6<br>Zn 6362,3 | Fe 6400<br>Fe 6400 |
| 5 | Алюминиевый сплав АЛ-8 | Магний | 9,5÷11,5 | Mg 5183,6 | Cu 5153,24 |
| 6 | Цинковый сплав ЦА4М3 | Алюминий<br>Медь | 3,5÷4,5<br>2,5÷3,5 | Al 5696,5<br>Cu 5105,5 | N 5666,6<br>Fe 5110,4 |
| 7 | Чугун | Кремний<br>Марганец | 2÷2,7<br>0,8÷1,0 | Si 6346,6<br>Mn 4823 | Fe 6400<br>Fe 4859,8 |
| 8 | Сталь Л-36 и точное прецизионное литье | Кремний<br>Марганец | 0,17÷0,37<br>0,50÷0,8 | Si 6346,6<br>Mn 4323 | Fe 6301,5<br>Fe 4859,8 |

дают необходимое ослабление каждого из пучков света, последние специальной сложной соединительной призмой соединяются в одно поле зрения окуляра, где мы видим спектр. Один из пучков света дает спектр с узким вертикальным окном в средней части; в этом окне располагается спектр от второго пучка света. Мы, таким образом, имеем вертикальную разделительную линию, по обе стороны от которой могут быть расположены рядом две аналитические линии. Приведение нужных линий к разделительной линии осуществляется поворотом блока диспергирующих призм и перемещением части оптической системы из пучков фотометра. Этот фотометр позволяет сближать аналитические линии почти до соприкосновения по всей их длине и позволяет сравнивать участки спектральных линий, соответствующие одной и той же части щели стилометра.

Отметим, что поляризационный фотометр имел тот недостаток, что позволял сравнивать верхнюю часть одной линии с нижней частью другой, т. е. участки, соответствующие нижней и верхней части щели. Новый фотометр свободен от этого недостатка.

На рисунке представлен общий вид прибора СТ-7 с штативной группой, служащей для закрепления проб и контрэлектродов. Передвижение фотометрических клиньев для уравнивания яркостей двух линий производится маховичками *3*. К фотометрическим клиньям жестко прикреплены шкалы, которые проицируются на экране *4*, когда нажатием кнопки *1* включается лампочка *5*. Изображение спектра наводится на резкость перемещением объектива коллиматора при вращении маховичка *2*. Маховичок *6* (на рисунке не виден) управляет вращением диспергирующих призм.

Штативная группа состоит из подъемного столика, электрододержателя и шаблона. Подъемный столик можно поворачивать в горизонтальной плоскости вращением маховичка *7*; столик можно перемещать вдоль вертикальной оси вращением рукоятки *8* (на рисунке она видна за кронштейном), кроме того, ему можно придать наклон при помощи рукоятки *9*; наконец, пробу со столиком можно передвигать вдоль оптической оси при помощи рукоятки *10*. Проба крепится на столике при помощи дисков. Электрододержатель может вращаться в горизонтальной плоскости. В комплект к стилометру в качестве источника возбуждения спектра входит генератор искры ИГ-2. Для улучшения эксплуатационных свойств

стилометра в его комплект включен глушитель, предназначенный для поглощения шума и обеспечения безопасности работающего.

На заводе стилометры устанавливаются в экспресс-лабораториях при литейных цехах. Стилометры обеспечивают быстрый и точный контроль всей продукции цехов. На анализ одной пробы по 3—4 компонентам затрачивается 8—10 мин. Это дает возможность производить несколько контрольных анализов в процессе плавки.

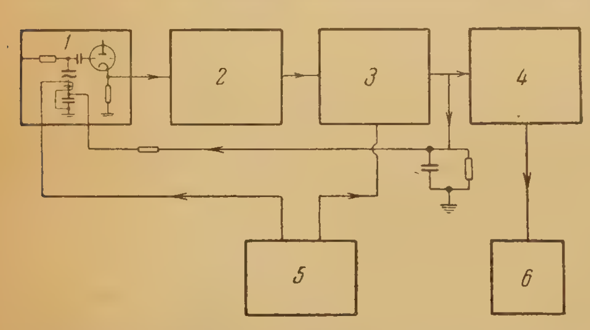
В таблице приведены анализируемые на заводе при помощи стилометра СТ-7 сплавы, определяемые элементы, пределы концентраций, а также аналитические пары линий. Средняя величина относительной ошибки 4—7%.

---

Л. П. МАЛЯВКИН и И. С. АБРАМСОН

## ПРИМЕНЕНИЕ ЭЛЕКТРОМЕТРА С ДИНАМИЧЕСКИМ КОНДЕНСАТОРОМ ДЛЯ ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ РЕГИСТРАЦИИ СПЕКТРОВ

Обычно используемые для фотоэлектрической регистрации спектров схемы могут быть разделены на две группы: схемы с усилителями постоянного тока и схемы с усилителями переменного тока. Каждой из этих групп присущи совершенно определенные достоинства и недостатки, отмеченные ранее [1, 2]. Представлялось целесообразным попытаться выбрать такую схему, которая объединяла бы достоинства обеих систем. В качестве такой схемы мы исследовали схему электрометра с динамической емкостью [3, 4], в основе которой лежит метод параметрической модуляции Л. И. Мандельштама и Н. Д. Папалекси. На практике достижению предельной чувствительности этой схемы препятствует дрейф коэффициента модуляции емкости и дрейф контактной разности потенциалов. Влияние первого дрейфа устраняется применением схемы с отрицательной обратной связью. При измерении реальных световых потоков от отдельных линий эмиссионных спектров второй дрейф оказывается пренебрежимо малым по сравнению с напряжением, развивающимся на накопительном конденсаторе. Практический предел чувствительности схемы при измерении световых потоков определяется не указанными выше причинами, а темновым током приемника света и током утечки, точнее дрейфом этих токов, поскольку сами токи могут быть скомпенсированы.




Блок-схема установки: *1*—выносной блок, *2*—трехкаскадный узкополосный усилитель, *3* — синхронный детектор, *4* — дифференциальный катодный повторитель, *5*— модулятор динамической емкости, *6* — регистрирующий прибор

Схема электрометра состояла из узлов, показанных на блок-схеме (см. рисунок). Выносной блок *1* включает в себя динамический конденсатор и однoламповый усилитель с катодным выходом. Этот блок монтируется в непосредственной близости от приемника света. Для ослабления внешних воздействий на электрометр (помехи от источника света, индустриальные помехи, шумы входной цепи и т. д.) необходимо применять

узкополосные усилители. С этой целью в описываемой схеме был использован трехкаскадный узкополосный усилитель (блок *2*) с *RC*-фильтром типа двойного *T* в сочетании с кольцевым синхронным детектором, с постоянной времени 1 сек (блок *3*). Следует отметить, что выбор постоянной времени имеет существенное значение для устойчивой работы всей схемы. В случае несогласованности этой постоянной времени с постоянной времени входной цепи процесс установления может носить колебательный характер, и схема приобретает склонность к самовозбуждению.

В качестве регистрирующего прибора (блок *6*) мы использовали электронный потенциометр типа ЭПП-09 с чувствительностью 10 mV на шкалу и временем пробега 2,5 сек.

Для согласования сопротивлений детектора и регистрирующего прибора был использован дифференциальный катодный повторитель (блок *4*).

Обратная связь осуществлялась по постоянному току подачей полного выпрямленного выходного напряжения на вход устройства последовательно с динамическим конденсатором. Таким образом, цепью обратной связи была охвачена вся схема, за исключением катодного повторителя. Модуляция динамической емкости осуществлялась на частоте 170 Hz от специального генератора (блок *5*), который также питает комутирующим напряжением синхронный детектор.

Исследование схемы проводилось в двух направлениях: во-первых, была испытана схема электрометра как прибора для измерения малых токов, во-вторых, было проведено систематическое исследование применимости электрометра для целей спектрального анализа.

Испытания электрометра показали, что схема приходит в нормальное рабочее состояние через 8 мин после включения. При этом основная часть этого времени ложится на разогрев дифференциального катодного повторителя. Линейность схемы проверялась в диапазоне $0{,}05 \div 20$ V (изменение в 400 раз), и в этом диапазоне отклонений от линейности наблюсти не удалось. Этот диапазон измеряемых напряжений при накопительном конденсаторе 500 $\mu\mu$F и времени заряда 100 сек соответствует диапазону измеряемых световых потоков $2{,}5 \cdot 10^{-9} \div 10^{-6}$ lm (при чувствительности фотоэлемента 100 $\mu$A $\mathrm{lm}^{-1}$).

Испытания показали также, что схема весьма нечувствительна к изменениям питающего напряжения: при номинале в 220 V колебания напряжения в пределах $250 \div 140$ V не вызывают сколько-нибудь заметных изменений в показаниях схемы. В равной степени схема мало чувствительна и к изменениям коэффициента усиления: при изменении коэффициента усиления в 5 раз (с 7500 до 1500) показания схемы остаются постоянными.

Инструментальная ошибка электрометра, определенная путем повторного многодневного измерения одного и того же значения напряжения (1,5 V) составила $\pm 0{,}28$ %.

Исследование работы электрометра для целей регистрации спектров производилось при помощи оптической части фотоэлектрической установки, описанной ранее [2].

Для работы с электрометром в каждом из каналов устанавливался фотоэлемент типа СЦВ-4 и накопительный конденсатор со стирофлексовой изоляцией. В регистрирующий прибор типа ЭПП-09 было вмонтировано дополнительное контактное устройство для приведения в действие группы реле автоматики, срабатывающей при достижении заданного напряжения на конденсаторе канала сравнения. Процесс измерения был такой же, как и в прежней установке [2]: во время экспозиции электрометр измерял напряжение на накопительном конденсаторе канала сравнения; когда это напряжение достигало определенного значения, контактное устройство на приборе ЭПП-09 автоматически выключало источник света и переключало электрометр на накопительный конден-

сатор канала спектральной линии. Продолжительность экспозиции составляла обычно 30—40 сек.

Испытания на стабильном источнике света (ртутная дуга и лампа накаливания) показали, что ошибка измерения в этом случае, определенная из большого числа измерений, выполненных в течение ряда дней, составляет 0,52 %. При использовании в качестве источника света активизированной дуги переменного тока с электронным управлением для определения Cr в сталях ошибка возросла и составляла 0,6 ÷ 1,8 % в диапазоне концентраций 0,04 ÷ 4,5 %.

Эксплуатация электрометра показала, что применение его весьма целесообразно по следующим причинам: 1) схема не потребляет сколько-нибудь заметного количества энергии от измеряемого источника напряжения; 2) практически любые возможные пределы изменения условий работы схемы (колебания питающего напряжения, изменения параметров отдельных элементов схемы, изменения эмиссии ламп и т. д.) не вносят сколько-нибудь заметных ошибок в результат измерения; 3) схема не требует специального подбора деталей и ламп, за исключением разделительного конденсатора в сеточной цепи входной лампы; 4) схема легко согласуется с любым, самым низкоомным регистрирующим прибором; 5) схема не чувствительна к внешним помехам, в частности, к помехам от источника света, благодаря наличию накопительного конденсатора на входе, выбору рабочей частоты, не кратной частоте сети, и сравнительно узкой полосе пропускания усилителя.

Комиссия по спектроскопии
Академии наук СССР
и
Физический институт им. П. Н. Лебедева
Академии наук СССР

**Цитированная литература**

1. Сборник «Проблемы современной физики», Серия III, вып. 16.— ИЛ, М., 1951.
2. Абрамсон И. С., Стерин Х. Е., Могилевский А. Н., Изв. АН СССР, Серия физич., 18, 264 (1954).
3. Шпительмейстер Н., Электронная лампа как прибор для физических измерений. — ГТТИ, М.—Л., 1949.
4. Бонч-Бруевич А. М., Применение электронных ламп в экспериментальной физике. — ГТТИ, М.—Л., 1954.

---

С. К. КАЛИНИН

## АТЛАС СПЕКТРАЛЬНЫХ ЛИНИЙ ДЛЯ СТЕКЛЯННОГО СПЕКТРОГРАФА

В связи с большим развитием спектральных методов анализа отечественная наука и промышленность в последние годы широко пользуются высококачественной спектральной аппаратурой, в том числе и трехпризменным стеклянным спектрографом ИСП-51.

Однако для этого прибора нет соответствующих атласов спектральных линий, что затрудняет проведение исследований. Потребность в таком пособии для работников научно-исследовательских и производственных лабораторий вполне назрела.

Для восполнения существующего пробела сотрудниками Физико-технического института АН КазССР был составлен атлас спектральных линий, содержащий основные данные, необходимые для расшифровки спектров в области 3700 ÷ 9100 Å [1, 2]. В этой части спектра сосредоточены многие важные аналитические линии элементов, вполне доступные для практических целей анализа. Продвижение в сторону коротких длин волн было ограничено прозрачностью оптики прибора, которая хорошо про-

пускала лучи только до 3700 Å, а в сторону длинных волн — чувствительностью имеющихся в нашем распоряжении фотоматериалов.

Для удобства пользования атласом последний разделен на две части. Первая часть содержит 38 фотографий дугового и искрового спектров железа, полученных при помощи стеклянного спектрографа ИСП-51 с камерой УФ-84. Этот прибор обладает большой дисперсией и разрешающей способностью и дает хорошее качество изображений на всей пластинке.

Источником возбуждения спектра для дуговой серии планшетов служила активизированная дуга переменного тока (220 V, 6 A), а для искровой — конденсированная искра ИГ-2 (емкость 0,01 μF, индуктивность 0,01 mH).

Спектр железа фотографировался по частям, для чего нужная область выводилась на середину пластинки. Для каждого участка спектра было получено два снимка — один с большей, а другой с меньшей выдержкой; соотношение между ними подбиралось таким образом, чтобы на слабом изображении спектра получить без передержки интенсивные линии, а на сильном выявить максимальное число деталей. Область 3700 ÷ 5700 Å фотографировалась на пластинках «изоорто», область 5700 ÷ 7500 Å — на пластинках «панинфра» и область 7500 ÷ 9100 Å — на пластинках «инфра».

Полученные спектры увеличивались в 20 раз и были размещены следующим образом — дуговой спектр железа на 21 листе, а искровой — на 17. На листах обозначены длины волн для 1808 линий железа. Численные значения длин волн взяты из таблиц А. Н. Зайделя, В. К. Прокофьева и С. М. Райского и дополнены результатами других исследователей. Для каждой линии, где это было возможно, указана ее принадлежность нейтральному (I) или ионизованному (II) атомам. В искровом спектре, кроме того, отмечены линии азота и кислорода. Уменьшенное изображение одного из листов атласа показано на рис. 1 (см. вклейку II, стр. 44). В приложении к атласу даны его описание и наиболее полная таблица длин волн линий железа.

Вторая часть атласа состоит из 26 листов, на которых изображен отдельными участками дуговой спектр железа в том виде, как он представляется при рассматривании спектрограммы в спектропроекторе (рис. 2, см. вклейку II). К спектру начерчена шкала длин волн, которая позволяет легко ориентироваться в нем, и штрихами отмечено положение линий различных элементов (1130 линий 76 элементов). Для каждой линии рядом с символом элемента приведена длина волны, округленная до 0,1 Å и интенсивность в условных единицах.

Оценка интенсивности линий производилась по спектрограммам в десятибалльной шкале. Для этого фотографировались спектры чистых элементов и эталонов, содержащих 10, 1, 0,1, 0,01, 0,001 и 0,0001 % исследуемой примеси. Эталоны были изготовлены на основе силикатной породы типа гранита, так как этот материал по своему составу наиболее приближается к значительному числу руд.

Навеска ~15—20 мг сжигалась в активизированной дуге переменного тока силой 8—10 A, образованной между угольными (а для части элементов — между медными) электродами. По спектрограммам устанавливались концентрации, при которых появлялась та или иная линия. Линии, появляющиеся в спектре эталона при содержании элемента около 10% и более, обозначены 1, а при содержании меньше 0,001% — цифрой 10.

Эти снимки служили основой для выбора линий и нанесения их на листы атласа. Из большого числа линий, расположенных в данной области спектра (более 60 000) отобраны и нанесены на листы только самые интенсивные. Наиболее полно в атласе представлены линии щелочных и щелочно-земельных элементов. На листах также показана часть искровых линий (Si, P и др.), используемых в аналитической практике, и отмечено

положение интенсивных голов молекулярных полос CN, CaF, AlO, LaO и др., возбуждаемых в дуге.

Приведенный в описании атласа справочный материал представлен в том же порядке, как это было сделано в нашей предшествующей работе [3].

Использование предлагаемого атласа существенно облегчит проведение качественного и полуколичественного спектрального анализа на Li, Na, K, Rb, Cs, Ca, Sr, Ba, а также на Al, Tl, Cr, Pb, Nb и другие элементы, чувствительные линии которых расположены в видимой и инфракрасной областях спектра. Атлас может быть также полезным и в астрофизических исследованиях.

Физико-технический институт
Академии наук КазССР

### Цитированная литература

1. Калинин С. К., Марзуванов В. Л., Атлас дугового и искрового спектров железа от 3718 до 9739 Å.— Алма-Ата, 1954.
2. Калинин С. К., Наймарк Л. Э., Марзуванов В. Л., Исмагулова К. И., Атлас спектральных линий элементов (область 3718 ÷ 9130 Å).— Алма-Ата, 1955.
3. Калинин С. К., Явнель А. А., Алексеева А. И., Наймарк Л. Э., Атлас спектральных линий для кварцевого спектрографа.—ГИТТЛ, М.—Л., 1952.

---

А. К. РУСАНОВ, Э. В. ГУСЯЦКАЯ и Н. В. ИЛЬЯСОВА

## АТЛАС ИСКРОВЫХ И ДУГОВЫХ СПЕКТРОВ ЭЛЕМЕНТОВ (ОБЛАСТЬ 2100 ÷ 6600 Å)

Спектральный анализ находит широкое применение в науке и технике, и существует большая потребность в пособиях, ускоряющих расшифровку спектров и облегчающих определение длин волн элементов. Исключительное значение при расшифровке спектров имеют атласы, в которых графически показано положение линий элементов по отношению к линиям хорошо изученного спектра железа [1—3].

Атласы, предназначенные для быстрой расшифровки искровых спектров, не известны, несмотря на то, что искровой разряд находит большое применение не только при анализе металлов и сплавов, но также и при исследовании многочисленных непроводящих ток порошкообразных веществ (руды, минералы, шлаки и пр.). Учитывая это, мы составили атласы искровых и дуговых спектров элементов для области 2100 ÷ 6700 Å, полученной на кварцевом спектрографе средней дисперсии ИСП-22.

Атлас искровых спектров состоит из 23 листов, в нижней части которых помещены сфотографированные в стык участки искрового и дугового спектров железа. Как видно из рисунка (см. вклейку II, стр. 44), на некотором расстоянии от этих спектров расположен искровой спектр железа, по отношению к которому графически показано положение наиболее интенсивных линий искрового спектра 66 элементов. Возле каждой линии указаны символы элементов, принадлежность линий нейтральным или ионизованным атомам и склонность линий к самообращению.

Для каждой линии в десятибалльной шкале указана также ее интенсивность. Оценка интенсивности линий основывалась на их появлении в спектре стандартных порошков азотнокислого аммония, содержащих 0,001, 0,01, 0,1 и т. д. процентов элементов. Таким образом, влияние на интенсивность линий самопоглощения и самообращения было минимальным.

Интенсивность 1 означает, что линия может быть обнаружена в спектрах при содержании >10 % элемента в порошке; линии с интенсивностью

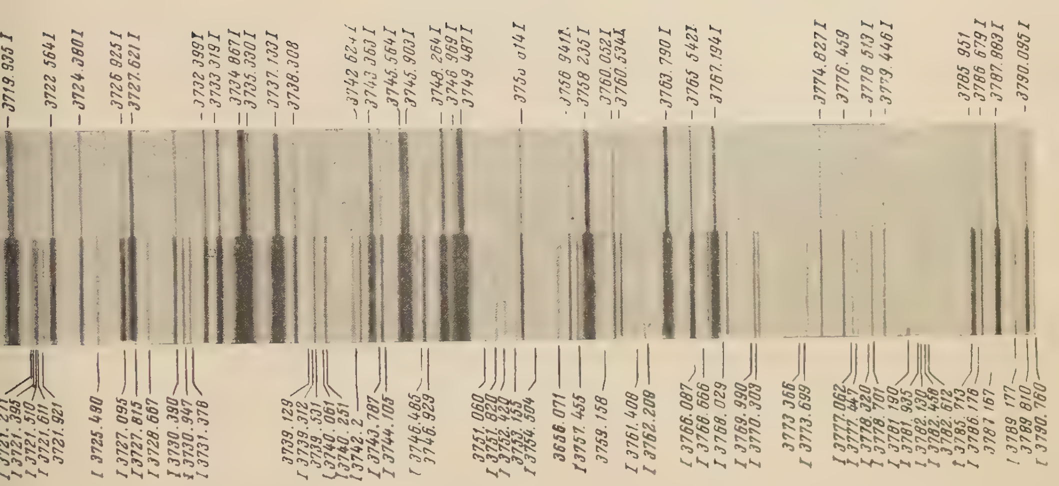
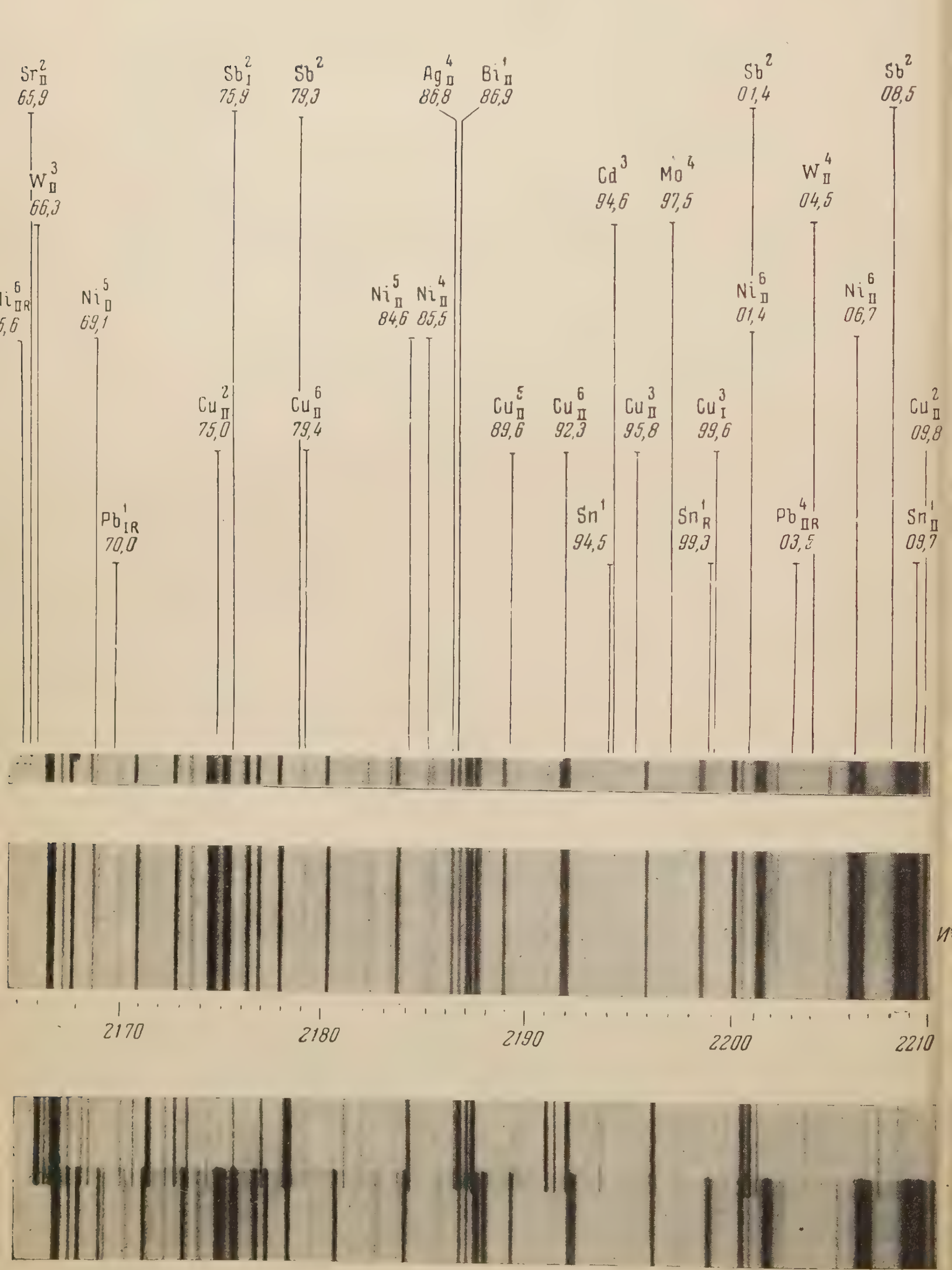


Рис. 1. Один из листов (первый) атласа дугового спектра железа

Рис. 2. Один из листов (двадцать пятый) атласа дугового спектра железа при рассматривании спектрограммы в спектропроекторе




Один из листов (третий) атласа искровых спектров элементов

2 и 3 появляются в спектре порошка с 10 % элемента, 4 и 5 — с 1 % и т. д. Линии с интенсивностью 10 могут быть обнаружены при содержании 0,001 % элемента и менее. Введение порошков в зону искрового разряда осуществлялось в стандартных условиях при помощи распылителя порошков.

Источником возбуждения спектра служил искрообразователь ИГ-2, включенный по схеме Райского. Включение в колебательный контур емкости 0,01 μF при индуктивности 0,01 mH обеспечивало достаточно «жесткий» режим разряда.

Атлас дуговых спектров содержит наиболее интенсивные линии 64 элементов и построен аналогично искровому атласу. Интенсивность приведенных в нем линий устанавливалась по появлению линий в спектрах угольных порошков, содержащих 0,001, 0,01, 0,1 и т. д. процентов элементов. Испарение 20 мг порошка производилось из анода угольной дуги постоянного тока (10 A, 220 V).

При работе с искровым атласом следует учитывать, что возможно применение разнообразных режимов разряда. Приводимые в нижней части каждого листа атласа фотографии искрового и дугового спектров железа дают возможность сравнения искровых и дуговых спектров элементов, что позволяет составить представление о виде спектра в промежуточных между дуговым и «жестким» искровым условиях разряда.

Все приведенные в атласе фотографии спектров даны с 20-кратным увеличением и были получены под типовым спектропроектором ПС-18. Поэтому при расшифровке спектров последние могут проектироваться непосредственно на атласы, а линии спектра железа совмещаться с линиями спектра железа в атласе.

В текстовой части атласа приводятся таблицы длин волн аналитических линий и указывается перекрытие этих линий линиями других элементов. Приводятся также таблицы длин волн искрового и дугового спектра железа.

Всесоюзный институт минерального сырья

**Цитированная литература**

1. Русанов А. К., Спектральный анализ руд и минералов, с приложением атласа дуговых спектров элементов (2500 ÷ 3500 Å). — Госгеолиздат, М., 1948.
2. Калинин С. К., Явнель А. А., Алексеева А. И., Наймарк Л. Э., Атлас спектральных линий.—ГИТТЛ, М.—Л., 1952.
3. Индиченко Л. Н., Расшифровка спектрограмм руд и минералов.— Госгеолиздат, М., 1951.

---

**Т. К. ФАЛЬК**

## ПРИБОРЫ С ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ РЕГИСТРАЦИЕЙ*

Фотоэлектрический метод регистрации слабых световых потоков позволяет значительно сократить время, необходимое для проведения анализа, и сильно упрощает определение частот и относительных интенсивностей спектральных линий.

В 1953 г. были выпущены три установки, предназначенные для регистрации слабых спектров. Все они построены по одному принципу и различаются между собой лишь диапазоном работы и диспергирующей системой. Каждая установка состоит из монохроматора с подвижным диспергирующим блоком, фотоумножителя, расположенного за неподвижной выходной щелью, усилительной и записывающей части и блока питания.

* Подробное изложение доклада опубликовано в ЖЭТФ, 27, 318 (1954).

Электрическая схема всех установок одинакова. Фотоэлектронный умножитель принимает монохроматический световой импульс и преобразует его в электрический сигнал, который поступает на усилитель постоянного тока, собранный по мостовой схеме. Усиленный в $10^4$ раз ток регистрируется чувствительным гальванометром; отклонения зеркаль-

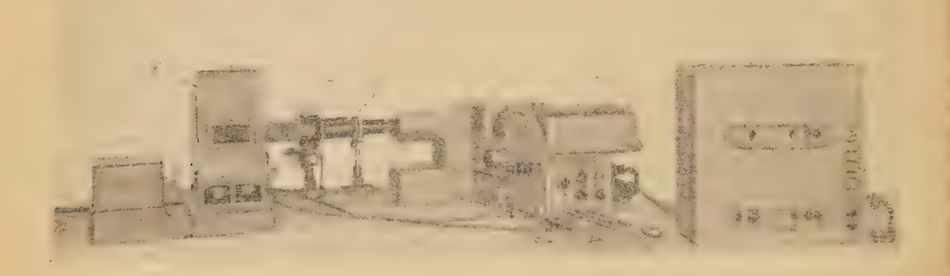


Рис. 1. Установка для фотоэлектрической регистрации спектров комбинационного рассеяния: *1* — спектрограф ИСП-51 без камеры, *2* — осветитель, *3* — конденсор, *4* — блок выходного коллиматора, фотоумножителя, электронной схемы и электродвигателя с редуктором, *5* — блок стабилизированного питания, *6* — блок регистрации. Блоки *4*, *5* и *6* входят в комплект ПС-381

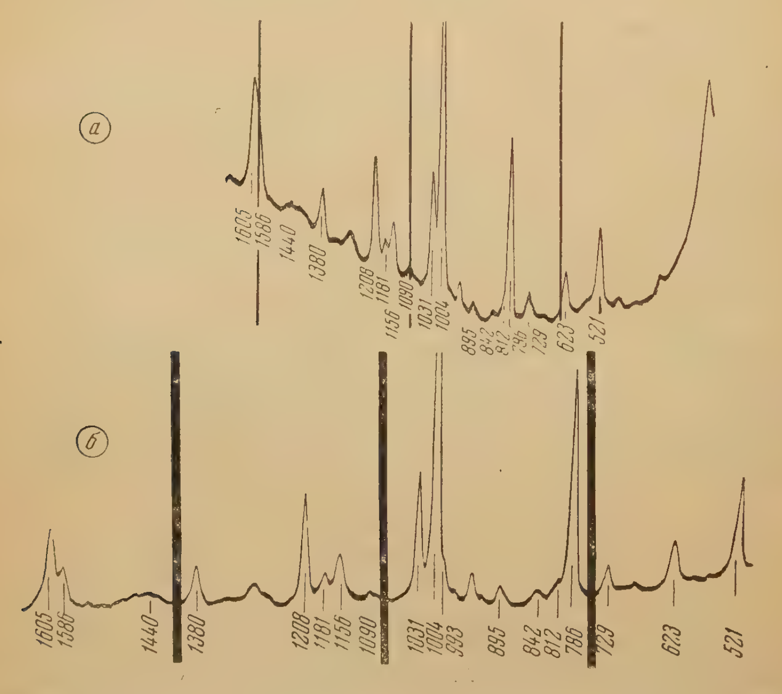



Рис. 2. Запись спектра толуола: *а* — на приборе ПС-381, *б* — на спектрометре ДФС-4

ца гальванометра, пропорциональные величине регистрируемого сигнала, записываются на вращающемся барабане с фотобумагой. Питание усилителя и фотоумножителя стабилизируется до 0,1% электронными стабилизаторами.

Установка ПС-381 (рис. 1, *4*) является приставкой к спектрографу ИСП-51, входной коллиматор и призменная система которого совместно

выходным коллиматором, входящим в комплект ПС-381, образуют монохроматор. Выходной коллиматор имеет фокусное расстояние 300 мм и дает линейную дисперсию 25 Å мм$^{-1}$ в области 4500 Å. Диапазон работы установки 4000 ÷ 5400 Å, приемником лучистой энергии служит сурьмяно-цезиевый фотоумножитель.

Электродвигатель с редуктором и коробкой скоростей позволяет сообщать призмам различные скорости вращения, находящиеся в соотношении 1 : 3 : 9; различные области спектра автоматически фокусируются на щель.

Установка предназначена в основном для регистрации спектров комбинационного рассеяния. Испытания установки велись по записи спектра толуола (рис. 2, *а*).

На записи, полученной в течение 20 мин, хорошо видны все основные линии толуола. Чувствительность системы позволяет регистрировать линию 342 см$^{-1}$ с интенсивностью 5 единиц. Хорошо разрешаются на записи линии 1004 и 1031 см$^{-1}$ ($\Delta\nu = 27$ см$^{-1}$), намечается разрешение линий 1605 и 1586 см$^{-1}$ ($\Delta\nu = 19$ см$^{-1}$). Воспроизводимость записи лежит в пределах 5 %, линейность — в пределах 2—3 %.

Установка ПС-382 отличается от предыдущей фокусными расстояниями входного и выходного коллиматоров (800 мм) и наличием двух выходных щелей. За одной щелью установлен сурьмяно-цезиевый фотоумножитель, за другой — кислородно-цезиевый. Общий диапазон работы установки 3600 ÷ 10 000 Å; в этом диапазоне осуществляется автоматическая фокусировка спектра на щели. В области 4400 Å дисперсия прибора — 11 Å мм$^{-1}$, в области 7000 Å — 50 Å мм$^{-1}$.

Сурьмяно-цезиевый фотоумножитель может быть использован для записи спектров комбинационного рассеяния, а также спектров поглощения и флуоресценции в ближней ультрафиолетовой и видимой областях. Кислородно-цезиевый фотоумножитель может применяться для записи спектров поглощения в видимой и ближней инфракрасной областях, для записи спектров различных источников света, для записи спектров флуоресценции. На таком приборе были записаны, например, третья и четвертая гармоники полосы поглощения бензола, спектр испускания молекулярного азота, спектр аргона до 10 600 Å и другие.

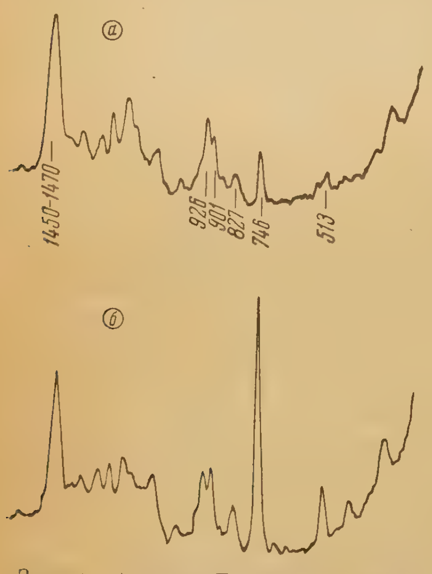
Спектрометр ДФС-4 со сменными диффракционными решетками с 600 и 1200 штр мм$^{-1}$ позволяет как фотографировать спектры на фотопластинку, так и производить фотоэлектрическую запись спектров в диапазоне 3600 ÷ 7000 Å. Дисперсия прибора 6,5 или 13,5 Å мм$^{-1}$, относительное отверстие 1 : 7,3 для решетки 600 штр мм$^{-1}$ и 1 : 10,4 для решетки 1200 штр мм$^{-1}$. Фокусное расстояние зеркального объектива 1200 мм, высота щели 40 мм. Вращение решетки осуществляется при помощи прецизионной червячной пары. Скорость прохождения спектра по щели меняется в пределах 1,6 ÷ 27 см$^{-1}$ сек$^{-1}$. Приемником лучистой энергии является сурьмяно-цезиевый фотоумножитель.

Из сравнения записей толуола, полученных на приборах ПС-381 (рис. 2, *а*) и ДФС-4 (рис. 2, *б*) при прочих равных условиях, видно, что прибор ДФС-4 обладает большей дисперсией и разрешающей силой. На записи толуола на рис. 2,*б* разрешение линий 1004 и 1031 см$^{-1}$ составляет 80 % от высоты линии 1031 см$^{-1}$; хорошо разрешаются линии 1605 и 1586 см$^{-1}$, намечается разрешение линий 1004 и 993 см$^{-1}$ ($\Delta\nu = 11$ см$^{-1}$). Практическая разрешающая способность прибора ограничена недостаточной чувствительностью фотоумножителей, вследствие чего приходится работать с широкими щелями. Прибор же заключает в себе возможность разрешать линии, находящиеся на расстоянии 5—6 см$^{-1}$ друг от друга. На приборе записывались также спектры гептана, изооктана; основные линии гептана хорошо видны при записи 20 %-ного раствора гептана в изооктане.

Я. С. БОБОВИЧ и Д. Б. ГУРЕВИЧ

# ПРИМЕНЕНИЕ СВЕТОСИЛЬНОГО ПО ПОТОКУ МОНОХРОМАТОРА С ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ РЕГИСТРАЦИЕЙ В СПЕКТРОСКОПИИ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА

Эффективным средством существенного улучшения пороговой чувствительности и разрешающей способности фотоэлектрической установки является применение монохроматора, светосильного в отношении светового потока. Нами собран и всесторонне испытан в фотоэлектрической установке макет светосильного монохроматора. Его светосила обеспечена большим диаметром действующего отверстия (180 мм) и высокими щелями (50 мм). Прибор построен по простой автоколлимационной схеме. Применен двухкомпонентный стеклянный склеенный объектив, с ф 180 мм и фокусным расстоянием около 1200 мм. Обе поверхности объектива просветлены. Для дисперсии света служит большая плоская диффракционная решетка с заштрихованной площадью 150 × 145 мм², имеющая 600 штр мм⁻¹ и способная направлять в один из вторых порядков в синей области спектра свыше 50% энергии.




Запись поляризационного спектра 2,2,4-триметилпентана при широкой апертуре на светосильном монохроматоре: *а* — слабая компонента спектра, *б* — сильная компонента

В качестве приемника энергии применен фотоумножитель типа ФЭУ-17 в сочетании с усилителем постоянного тока, построенным по мостовой схеме на лампе 6Ж1Ж, работающей в электрометрическом режиме. Запись спектра — фотографическая.

Стабильность работы установки, ее пороговая чувствительность и разрешающая способность были испытаны при регистрации спектров комбинационного рассеяния ряда веществ. На большом числе записей спектра толуола показано, что даже при отсутствии стабилизации питания ртутных ламп весьма слабая линия с частотой 843 см⁻¹ может быть зарегистрирована со средней ошибкой, не превышающей ± 4,6%. Ошибка в измерении интенсивности более ярких линий составляет величину от долей процента до 1—3 %. Достигнутая точность значительно превосходит возможности метода фотографической фотометрии. Основной источник ошибок — нестабильность горения ртутных ламп высокого давления (даже при стабилизированном напряжении питания).

Оценка пороговой чувствительности произведена по записи спектра комбинационного рассеяния смеси, состоящей из 95 % $CCl_4$ и 5 % 2,2,3-триметилбутана. Выбор объекта позволил непосредственно вести сравнение с результатами, которые ранее получил М. М. Сущинский при фотографическом исследовании сходной смеси. Выяснилось, что при содержании 2,2,3-триметилбутана в смеси в количестве 1 % соответствующая аналитическая линия еще хорошо обнаруживается и относительная точность определения составляет ±15% — величину, приемлемую во многих практических случаях. Вместе с тем, при фотографировании

спектра сходной смеси аналогичный компонент не удается обнаружить, если он содержится в количестве, меньшем 5 %.

Достигнутое разрешение в спектре составляет 10—12 $см^{-1}$; оно является недостаточным при анализе смесей, содержащих вещества, линии в спектрах которых имеют близкие значения частот. Имеются возможности дальнейшего повышения разрешения путем компенсирования кривизны изображения линии введением более совершенной щели и использованием большой резервной чувствительности установки.

На данной установке нами проведен качественный и количественный анализ ряда синтетических смесей, содержащих соединения типа алкенов, алканов и ароматики. Полученные данные сопоставлены с результатами исследования этих же объектов методом фотографирования спектров. На ряде смесей мы выяснили, что даже при малом количестве анализируемой смеси (2 $см^3$) ошибка в измерении интенсивностей не превышает $\pm 6\%$, а в благоприятных случаях составляет даже $\pm 2\%$. Весьма большая пороговая чувствительность установки позволила делать определения, недоступные фотографическому методу.

Мы исследовали также применение фотоэлектрической установки к поляризационным измерениям в спектрах слабо рассеивающих веществ — предельных углеводородах. Средняя ошибка таких измерений лежит в пределах $\pm 4 \div 8$ %, что значительно превышает возможности метода фотографической фотометрии.

На рисунке показана запись поляризационного спектра 2,2,4-триметилпентана.

---

И. С. АБРАМСОН и А. Н. МОГИЛЕВСКИЙ

## НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ РАБОТЫ ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ УСТАНОВОК С РАЗВЕРТКОЙ СПЕКТРА

Работа фотоэлектрических установок с разверткой спектра для регистрации спектров комбинационного рассеяния света наталкивается на серьезные затруднения, обусловленные малостью регистрируемых световых потоков. Эти затруднения проявляются в потере разрешающей способности всей фотоэлектрической системы (включая как оптическую, так и электрическую ее части), в увеличении продолжительности и потере точности измерения.

Потеря разрешающей способности оптической части системы вызывается необходимостью увеличения ширины входной и выходной щелей спектрального прибора для доведения световых потоков от линий спектра до измеримых пределов. Полагая, что контур спектральной линии имеет дисперсионную форму, можно вычислить уширение контура, вносимое входной щелью. Ширина контура на уровне 0,5 равна $\sqrt{s_1^2 + s_2^2}$, где $s_1$ — ширина спектральной линии на уровне 0,5, а $s_2$ — ширина щели. При перемещении спектра относительно выходной щели с шириной $s_3$ световой сигнал за ней, а следовательно, и электрический сигнал, создаваемый приемником света, будут иметь еще бо́льшую ширину. С достаточной для оценки точностью эта ширина может быть определена из выражения $\sqrt{s_1^2 + s_2^2 + s_3^2}$. Необходимо отметить, что вычисленные контуры выходных сигналов могут быть апроксимированы сигналом формы $\cos^2 \Omega t$ или сигналом вероятностной формы в случае соизмеримости ширины спектральной линии с ширинами щелей. Когда спектральная линия узка по сравнению со щелями, выходной сигнал апроксимируется сигналом треугольной формы (при равенстве входной и выходной щелей).

Электрическая часть системы, точнее — постоянная времени фильтров, вносит дополнительное искажение формы сигнала [1]. Характер искажений формы сигнала зависит от отношения времени установления к длительности сигнала. Для сигналов треугольной формы влияние этой постоянной времени показано на рис. 1.

Потеря разрешающей способности, вносимая фильтром, в отличие от оптической, приводит к заметному нарушению симметрии формы сиг-

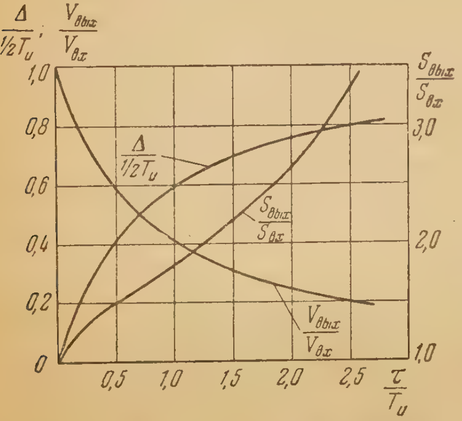



Рис. 1. Зависимость относительной амплитуды $\frac{V_{\text{вых}}}{V_{\text{вх}}}$, относительного смещения $\frac{\Delta}{{}^1/_2 T_{\text{и}}}$ и относительной ширины $\frac{S_{\text{вых}}}{S_{\text{вх}}}$ треугольного импульса от отношения времени установления однозвенного фильтра $\tau = RC$ к длительности импульса $T_{\text{и}}$; $V_{\text{вых}}$ и $V_{\text{вх}}$ — амплитуды в максимуме выходного и входного импульса, $\Delta$ — смещение максимума, $S_{\text{вых}}$ и $S_{\text{вх}}$ — ширина выходного и входного импульса на уровне 0,5

нала, затягивая его в направлении, в котором осуществляется развертка спектра. Поэтому представляло интерес проследить, как будет протекать регистрация двух сигналов равной длительности, расположенных на расстоянии, соизмеримом с их шириной. Расчеты показали, что в этом случае должно наблюдаться значительное отличие регистрируемого отношения их амплитуд от истинного. Так, например, для двух треугольных сигналов одинаковой длительности, максимумы которых отстоят друг от друга на 1,5 ширины, а длительность равна времени установления фильтра, в случае, когда амплитуда первого сигнала в два раза меньше амплитуды второго, отношение их амплитуд должно отличаться от истинного на 17 %. В случае обратного соотношения между амплитудами сигналов различие составляет 73 %. Когда амплитуда второго сигнала в десять раз меньше амплитуды первого, то он практически становится неразличимым. Отсюда вытекает весьма существенное следствие, что разрешающая способность двух сопоставляемых спектральных линий зависит и от соотношения их интенсивностей в максимуме и от направления развертки, если соотношение интенсивностей не равно единице. По этой причине целесообразнее определять разрешающую способность фотоэлектрической системы на основании наблюдения искажения контура единичной спектральной линии. Задний фронт сигнала, создаваемого единичной спектральной линией, будет однозначно указывать, на каком расстоянии и какой интенсивности линии могут считаться разрешенными. Линии, у которых амплитуды в максимуме лежат ниже амплитуды соответствующей точки заднего фронта исследуемой единичной линии, не разрешаются потому, что они по условиям работы схемы приведут лишь к замедлению этого фронта, не вызывая даже появления горизонтальной площадки, которая может считаться критерием разрешения.

Авторами был также исследован вопрос об использовании многозвенных фильтров, обладающих более крутой, чем у однозвенных, частотной характеристикой в области среза. Для этой цели был рассмотрен многозвенный RC-фильтр типа фильтров низких частот.

Вычислив переходные характеристики [2] для фильтров с различным числом звеньев $n$, авторы определили для различных $n$ значения относительного времени установления*. Была также определена эквивалентная полоса

* Принимая за единицу время установления однозвенного фильтра.

пропускания шумов [3] таких фильтров. Практический интерес представляет сравнительная оценка времени установления фильтров с различным числом звеньев при одинаковой полосе шумов. Все эти данные приведены в таблице.

Характеристика фильтров с разным числом звеньев

| | | | |
|---|---|---|---|
| Число звеньев фильтра | 1 | 2 | 3 |
| Относительное время установления | 1 | 2,41 | 4,57 |
| Эквивалентная полоса шумов $\left(\text{в } \frac{1}{RC}\right)$ | 1 | 0,33 | 0,17 |
| Относительное время установления при одинаковой полосе шумов | 1 | 0,80 | 0,78 |

Из таблицы следует, что оптимальное число звеньев фильтра равно двум. Дальнейшее увеличение числа звеньев дает незначительное улучшение, а коэффициент передачи с каждым звеном заметно уменьшается, что влечет за собой необходимость увеличения коэффициента усиления.

Рассмотрение многозвенного $RC$-фильтра нижних частот, звенья которого разделены лампами, показало, что и в этой схеме оптимальное число звеньев равно двум. Время установления такого фильтра (при полосе шумов, равной полосе одного звена) составляет 0,765 от времени установления одного звена. Следует отметить, что двухзвенный фильтр нижних частот со звеньями, разделенными лампой, представляет собой типичную схему фотоэлектрической системы с однокаскадным усилителем постоянного тока и инерционным индикатором. Первым звеном в этом случае служит $RC$-фильтр, включенный в цепь управляющей сетки усилительной лампы, вторым звеном — инерционный индикатор. При этом предполагается, что постоянная времени индикатора выбрана надлежащим способом.

Таким образом применение сложных фильтров позволяет снизить полосу шумов на 20—30 % и соответственно повысить отношение сигнала к шуму на 10—15% при сохранении времени установления. Это относится в равной степени к системам с усилителями постоянного и переменного тока.

При использовании самопишущих потенциометров в качестве индикаторов для записи спектров необходимо учесть некоторые характерные особенности работы этих приборов в условиях соизмеримости времени продвижения каретки с пером и продолжительности регистрируемого импульса. Искажения, вносимые самопишущим прибором, отличаются от искажений, вносимых инерционным индикатором (например гальванометром со значительной постоянной времени), тем, что их характер зависит не только от формы и продолжительности импульса, но и от его амплитуды. Это отличие объясняется тем, что с уменьшением амплитуды соответственно падает крутизна импульса в каждой его точке, и, следовательно, условия записи самопишущим потенциометром облегчаются. Инерционный же индикатор в равной степени искажает импульсы любой величины, если эти импульсы аналитически подобны, а длительность их одинакова.

Отношение амплитуд двух импульсов при регистрации самопишущим потенциометром (в случае соизмеримости времени продвижения каретки с длительностью импульсов) искажается. Это искажение проявляется в кажущемся приближении отношения амплитуд к единице.

Такое искажение истинного отношения амплитуд приводит также к ухудшению отношения сигнала к шумам. Эту особенность работы самопишущих приборов можно трактовать таким образом, что с уменьшением амплитуды регистрируемого сигнала его длительность может пропорционально сокращаться при условии сохранения степени иска-

жений. Иными словами, полоса пропускания прибора шире при регистрации малых сигналов. Следовательно, оказывается, что полоса пропускания по шумам шире полосы по сигналу, если амплитуда последнего больше шумов. Искажения, вносимые пишущим потенциометром, показаны на рис. 2.

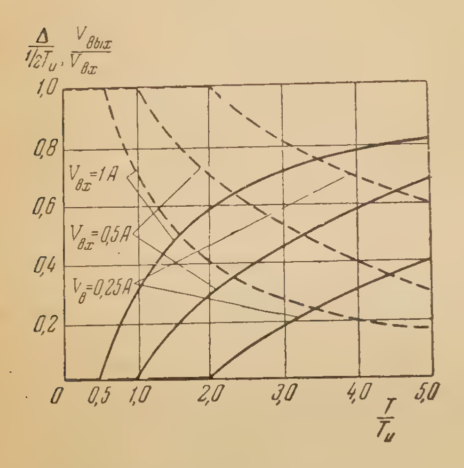



Рис. 2. Зависимость относительной амплитуды $\frac{V_{вых}}{V_{вх}}$ (пунктирные линии) и относительного смещения $\frac{\Delta}{1/2T_и}$ (сплошные линии) импульса треугольной формы от отношения времени пробега каретки $T$ к длительности импульса $T_и$ для трех значений $V_{вх}$, выраженного в долях $A$ — полной шкалы прибора (остальные обозначения см. рис. 1)

Самопишущий потенциометр не вносит искажений в форму и отношение амплитуд регистрируемых сигналов, если максимальное значение первой производной по времени самого большого из этих сигналов равно или меньше скорости каретки потенциометра, выраженной в тех же величинах. Так, например, неискаженная запись сигнала треугольной формы с амплитудой, соответствующей полной шкале прибора, возможна лишь, если его длительность будет равна или больше 2 $T$ ($T$ — время пробега каретки на всю шкалу прибора). Соответственно минимальная длительность импульса вида $\cos^2 \Omega t$ будет 3,14 $T$, а вида $e^{-\beta x^2}$ — 2,6 $T$ (в последнем случае длительность определена на уровне 0,1). При соблюдении этого условия не нарушается также и соотношение между сигналом и шумами, так как в этом случае частотная характеристика всей системы в целом не определяется потенциометром.

Из сказанного выше следует, что самопишущий потенциометр не может быть использован в качестве дополнительного селективного элемента, как это имеет место для гальванометра с достаточно большой постоянной времени.

Комиссия по спектроскопии
при ОФМН АН СССР

**Цитированная литература**

1. Абрамсон И. С., Стерин Х. Е., Могилевский А. Н., Изв. АН СССР. Серия физич., 18, 264 (1954)
2. Поливанов К. М., Яхинсон Б. И., Электричество, 4, 57 (1948)
3. Колосов А. А., Резонансные системы и резонансные усилители. — Связьиздат, М., 1949.

---

**Л. В. СМИРНОВА**

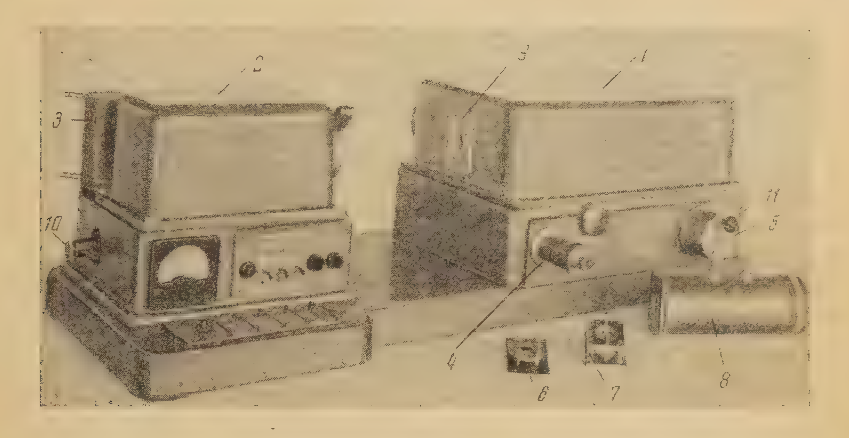
## ИНФРАКРАСНЫЕ СПЕКТРОМЕТРЫ ИКС-11 и ИКС-6

Инфракрасные спектрометры ИКС-11 и ИКС-6 предназначены для автоматической регистрации спектров поглощения и излучения различных веществ в области 0,75÷20 μ.

Оптическая схема обоих приборов — автоколлимационная. Относительное отверстие ИКС-11—1 : 4,5, а ИКС-6—1 : 5,5. Прибор ИКС-

отличается от ИКС-11 большей разрешающей способностью (1,4 $см^{-1}$ вместо 3 $см^{-1}$ для ИКС-11).

Прибор ИКС-11 (см. рисунок) состоит из монохроматора *1* и осветителя *2*. Источник света (штифт ИКР-1) находится в металлическом кожухе *3*, охлаждаемом проточной водой. Установка ширины входной и выходной




**Инфракрасный спектрометр ИКС-11: *1* — монохроматор, *2* — осветитель, *3* — кожух, *4* — микрометрический винт, *5* — барабан; кюветы: *6* — разъемная, *7* — постоянной толщины, *8* — газовая; *9* — салазки, *10* и *11* — штуцеры**

щелей монохроматора производится вращением микрометрического винта *4*. Отсчет длин волн производится по барабану *5*, градуированному по известным спектрам поглощения и испускания. Исследуемые вещества помещаются в одну из кювет: разъемную 6, постоянной толщины *7* или газовую *8*. Во время работы кюветы помещаются между монохроматором и осветителем в салазки *9*. Наполнение прибора сухим воздухом или азотом производится через штуцеры *10* и *11*.

Прибор ИКС-6* состоит из монохроматора и двух съемных осветительных устройств; при работе с длинной газовой кюветой (см. рис. 23 в том же докладе В. К. Прокофьева) используются оба осветительных устройства, а при работе с другими кюветами (*6*, *7* и *8* на рисунке в данной статье) используется одно.

Источник излучения помещается внутри металлического кожуха. Установка ширины щелей монохроматора может производиться от руки через микрометрический винт. Предусмотрено также автоматическое раскрытие щелей при установке соответствующих кулачков. Отсчет длин волн производится по барабану, градуированному по известным спектрам поглощения и излучения.

В качестве источника излучения в этом приборе также используется штифт ИКР-1, температура которого при напряжении 80 ÷ 100 V и силе тока 0,6 A достигает 1600 ÷ 1800°.

Для обеспечения работы в области 0,75 ÷ 20 μ приборы имеют сменные призмы из стекла Ф-1, фтористого лития, каменной соли, сильвина и бромистого калия.

В качестве приемника используется радиационный вакуумный термоэлемент с чувствительностью 1—2 V $W^{-1}$.

Полученная на термоэлементе эдс подается на усилитель ФЭОУ-15 и регистрируется на фотобумаге. Время записи спектра по всему рабочему диапазону колеблется от 1,5 мин до 3 час.

---

* См. рис. 22 в докладе В. К. Прокофьева, Изв. АН СССР, Серия физич., 18, 6, 55 (1954).

А. М. БОНЧ-БРУЕВИЧ и Я. А. ИМАС

# МЕТОД РЕГИСТРАЦИИ БЫСТРОПЕРЕМЕННЫХ ПРОЦЕССОВ ПРИ ПОМОЩИ ИНЕРЦИОННЫХ ПРИЕМНИКОВ

1. Решение ряда спектроскопических задач связано с быстрой регистрацией излучения в инфракрасной части спектра. При этом существенным препятствием является инерционность приемников, чувствительных в этой области (термопара, болометр, фотосопротивление и т. п.), обусловливающая инерционность всего измерительного устройства. Предлагаемый нами метод позволяет наблюдать процессы, протекающие за время, значительно меньшее постоянной времени приемника. Сущность метода заключается в применении корректирующих электрических цепей, которые позволяют построить измерительное устройство, содержащее приемник с постоянной времени $\tau$ и вместе с тем обладающее эффективной постоянной времени $\frac{\tau}{a}$. Иначе говоря, введение корректирующих цепей действует как снижение в $a$ раз постоянной времени самого приемника излучения.

2. Характеристика корректирующей цепи должна быть такова, чтобы при изменении напряжения на ее входе по закону $\left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}}\right)$ напряжение на выходе изменялось по закону $\left(1 - e^{-\frac{at}{\tau}}\right)$. Это соответствует переходу от сигнала, даваемого приемником с постоянной времени $\tau$ (при мгновенном изменении его облучения на постоянную величину), к сигналу, который давал бы в этих же условиях приемник с постоянной времени $\frac{\tau}{a}$. Необходимая для этого частотная характеристика цепи имеет вид:

$$M_k(\omega) = \frac{a\sqrt{1 + \omega^2\tau^2}}{\sqrt{a^2 + \omega^2\tau^2}}, \tag{1}$$

где $M_k(\omega)$ — отношение выходного напряжения к входному. Такая частотная характеристика может быть легко осуществлена в ограниченной области частот введением простых $RC$-цепей в усилитель, работающий с приемником излучения.

3. Коррекция сопровождается возрастанием флюктуационного напряжения на выходе устройства. Корректирующая цепь с частотной характеристикой (1) подчеркивает высокочастотные составляющие шумового спектра приемника. Анализ показывает, что уменьшение в $a$ раз эффективной постоянной времени приводит к возрастанию напряжения шума на выходе в число раз

$$\varkappa = \sqrt{a^2 - \frac{a(a^2-1)}{\omega_{гр}\tau}\operatorname{arc\,tg}\frac{\omega_{гр}\tau}{a}}, \tag{2}$$

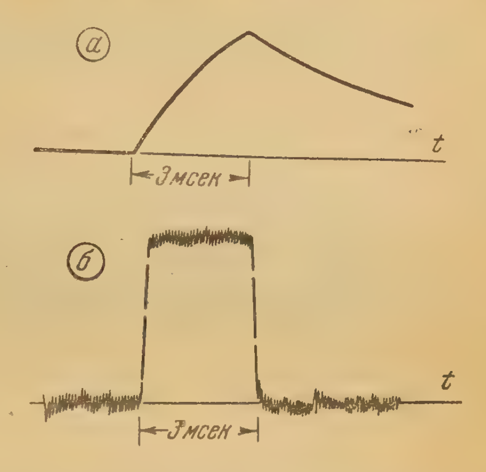
где $\omega_{гр}$ — верхняя граница полосы пропускания усилителя без корректирующей цепи.

Поскольку для правильного воспроизведения сигнала необходимо выполнение условия $\frac{\omega_{гр}\tau}{a} \gg 1$, то

$$\varkappa \approx a. \tag{3}$$

Следовательно, флюктуационное напряжение возрастает приблизительно во столько раз, во сколько уменьшается эффективная постоянная времени.

4. На рисунке приведена осциллограмма (*а*) импульса излучения длительностью 3 μсек, записанного при помощи болометра с постоянной




Осциллограммы импульсов засветки болометра без коррекции (*а*) и с коррекцией (*б*). Разрывы на фронтах импульса соответствуют интервалам времени 100 μсек

времени 0,03 сек, а также осциллограмма (*б*) такого же импульса, но полученная при введении корректирующей цепи ($a \approx 150$). Как видно, коррекция позволила передать процесс, протекающий за время, меньшее 0,01 τ, но вместе с тем повысила уровень флюктуационного напряжения.

---

## В. Н. ОСИПОВА

## РЕГИСТРИРУЮЩИЙ СПЕКТРОФОТОМЕТР СФ-2м

Фотоэлектрический регистрирующий спектрофотометр СФ-2м позволяет получать непрерывные кривые коэффициентов спектрального пропускания или плотности прозрачных веществ и кривые коэффициентов отражения рассеивающих поверхностей в пределах видимого спектра 4000 ÷ 7500 Å. Результаты измерения автоматически записываются на специальном бумажном бланке. Продолжительность записи может устанавливаться от 3 до 10 мин в зависимости от сложности записываемых кривых.

Диспергирующей системой служит двойной монохроматор, выбранный с целью уничтожения рассеянного света.

Ширина выделяемого спектрального интервала может регулироваться в пределах 2 ÷ 5 mμ и остается постоянной по всему спектру.

По выходе из монохроматора пучок света поступает в фотометрическую часть. В приборе используется фотометр поляризационного типа.

Два пучка света равной интенсивности, поляризованные во взаимно перпендикулярных направлениях, попадают в фотометрический шар. Наличие неравенства пучков, например из-за поглощения в измеряемом образце, дает периодическое изменение освещенности фотоэлемента и, следовательно, колебание фототока, вызывающее появление сигнала на входе усилителя. Напряжение сигнала усиливается и подается в обмотку якоря реверсивного электродвигателя, вызывая его вращение. При помощи редуктора и специального кулачка мотор поворачивает призму-анализатор фотометра, автоматически устанавливая фотометрическое равновесие, т. е. приводит к «нулю» сигнал на входе усилителя. При помощи другого редуктора вращение призмы-анализатора

передается на перо, регистрирующее на бланке коэффициенты пропускания или отражения. Одновременно мотор длин волн при помощи редуктора и кулачка перемещает среднюю щель прибора по спектру, изменяя длину волны света, выходящего из монохроматора. При этом вращается барабан с закрепленным на нем бланком. На бланке автоматически записывается кривая спектрального пропускания или отражения

Общий вид прибора дан в докладе В. К. Прокофьева*.

Для определения правильности показаний прибора проводились записи пропускания и плотности набора эталонных нейтральных фильтров и сравнение полученных величин с паспортными данными. Измерения показали хорошие результаты, ошибка пропускания не превышает 0,5 %, ошибка в измерении плотностей не превышает ±0,0125; воспроизводимость записи пропускания в пределах 0,2 %, плотности — 0,005.

---

Г. Я. КОССОВ

## РЕГИСТРИРУЮЩИЙ МИКРОФОТОМЕТР МФ-4

Фотоэлектрический регистрирующий микрофотометр МФ-4** предназначается для непрерывной регистрации и одиночных измерений коэффициентов пропускания и почернений фотографических пластинок и пленок.

Световой поток, проходящий через фотометрируемый участок объекта, измеряется селеновым фотоэлементом и зеркальным гальванометром. При повороте зеркала гальванометра на отсчетный экран проектируются различные участки шкалы и одновременно отклоняется световой луч, производящий регистрацию на фотографической пластинке. По отсчетам или по полученной записи можно судить об оптической плотности или почернении различных участков объекта.

Конструкция прибора полностью включает в себя микрофотометр МФ-2. Регистрирующая часть производит запись пропускания на фотографическую пластинку размером 13×18 см с чувствительностью 0,5 ÷ 20 единиц ГОСТ. Электродвигатель с редуктором обеспечивают изменение скорости регистрации от 4 до 60 мм мин$^{-1}$. Механизм масштаба дает возможность растягивать запись по отношению к объекту в пределах от 1 : 1 до бесконечности.

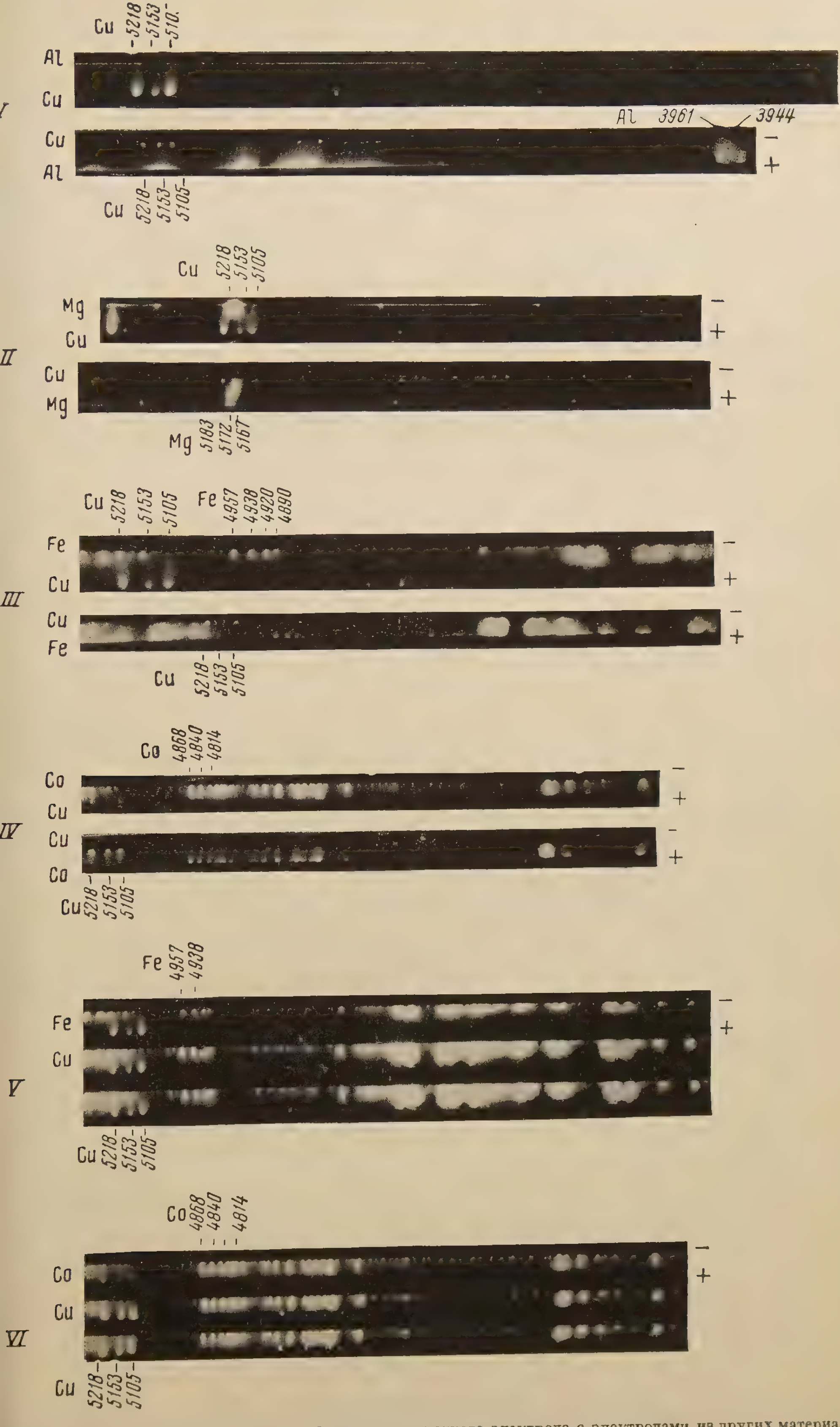
Питание прибора осуществляется от сети при помощи стабилизатора тока.

Приемно-регистрирующая система прибора МФ-4 обладает значительной инерционностью, которая заставляет согласовывать скорость перемещения объекта со структурой самого объекта. Вычисление времени установления отсчета по паспортным данным элементов схемы и измерения его на приборе показали, что время установления отсчета не превышает 0,7 сек. По известному времени установления отсчета рассчитывался и проверялся на приборе режим регистрации для различных структур. Данные расчета и измерений полностью совпадают. Таким образом установлено, что прибор правильно регистрирует пропускание объекта со структурой от 0,002 мм, если правильно подобраны скорости и масштаб записи.

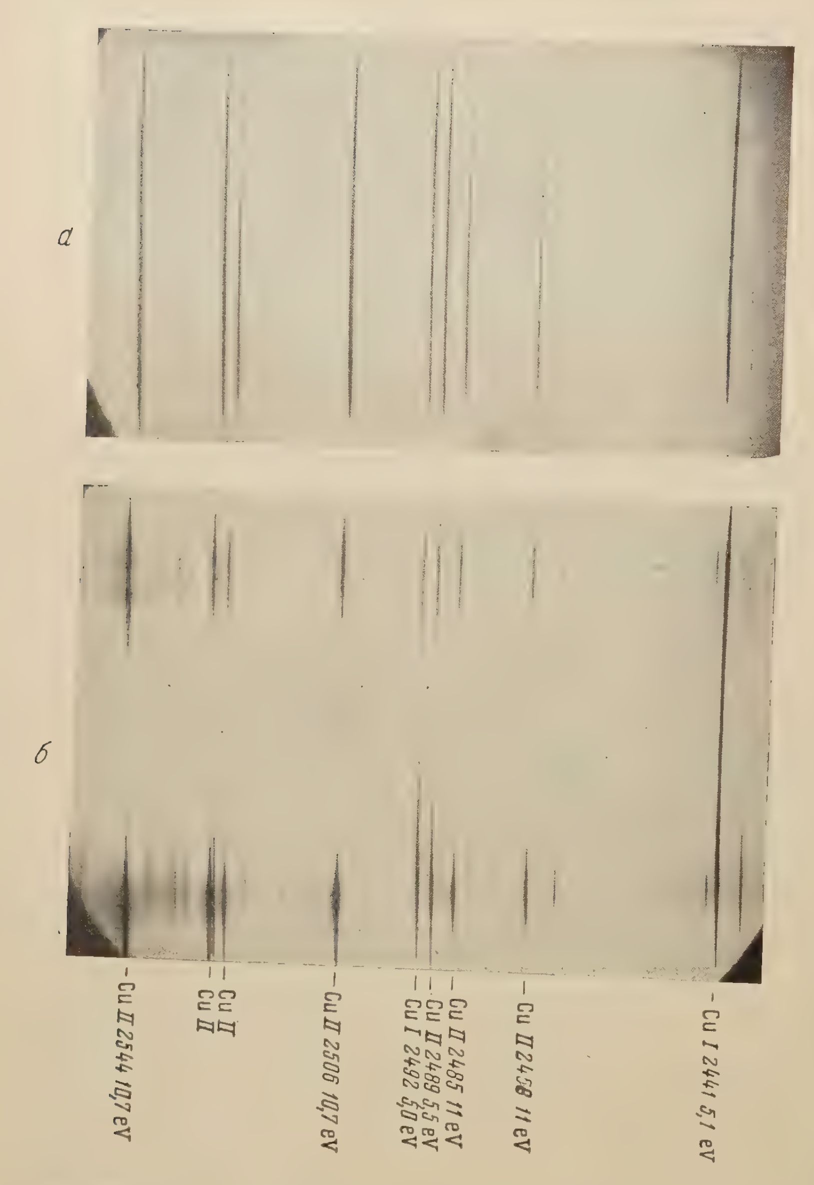
---

* См. Изв. АН СССР, Серия физич., 18, *6*, 654 (1954).

** См. рис. 26 в докладе В. К. Прокофьева, Изв. АН СССР, Серия физич., 18, *6* 658 (1954).




ектры дуги постоянного тока при комбинировании медного электрода с электродами из других материалов и ене полярности электродов. Верхние края каждого спектра соответствуют катоду, нижние—аноду. *I* — электроды Cu и Al, *II* — Cu и Mg, *III* — Cu и Fe, *IV* — Cu и Co, *V* — электроды Cu и Fe, *VI* — Cu и Co; рис. *V* и *VI* ллюстрируют движение паров элементов группы железа от катода к аноду (три спектра снимались через 15 сек один после другого при одинаковой полярности электродов)




Особенности пространственного распределения интенсивности излучения в спектре дуги: *а* — спектр сильноточной импульсной дуги ($I = 100$ А), *б* — спектр слаботочной дуги ($I = 5$ А)

Повторные измерения пропускания объекта при одной установке объекта и одной настройке прибора, а также при разных настройках дают отступления 0,1 мм от среднего значения, что примерно соответствует точности измерения отбросов на регистрирующей пластинке. При различных установках объекта отклонение отбросов на записи от среднего значения достигает 0,25—0,3 мм и доходит в отдельных точках до 1,5 мм, что объясняется неравномерной плотностью линий самого объекта.

Точность воспроизведения расстояний проверялась по регистрации точной шкалы. Эти опыты показали, что ошибки в расстояниях, приведенные к объекту, не превышают 0,02 мм.

Работа стабилизатора проверялась по записи на регистрирующей пластинке. Установлено, что отклонения величины светового потока от среднего значения не превышают 0,2 %.

При сравнении с аналогичными приборами МФ-4 показывает ряд серьезных эксплуатационных преимуществ: в нем использована простая и надежная приемно-регистрирующая система, осуществлено питание от сети, прибор мало чувствителен к вибрациям, может использоваться для записи пластинок и пленок и, кроме того, для одиночных измерений. Таким образом, МФ-4 во многом удобнее и надежнее иностранных образцов и имеет более широкие эксплуатационные возможности.

---

Г. П. СКОРНЯКОВ

## ОБ ИСПАРЕНИИ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ЭЛЕКТРОДОВ В ДУГЕ ПОСТОЯННОГО ТОКА

В настоящей работе излагаются результаты исследования особенностей испарения металлических электродов в дуге постоянного тока. Сведения по этому вопросу получены из данных о распределении свечения в облаке разряда паров электродов. Регистрация распределения свечения производилась на бесщелевом спектрографе.

Мы изучали испарение медного электрода при комбинировании его с противоэлектродами из химически разных материалов: Al, Mg, Zn, Si, Sn, Pb, C, Mo, W, Cr, Mn, Fe, Co, Ni. При этом оценивалось влияние на интенсивность испарения полярности и свойств вещества электродов: 1) теплопроводности, 2) температуры плавления и кипения металла, 3) окисляемости и температуры плавления или возгонки окислов, 4) ионизационного потенциала паров и температуры плазмы.

Часть опытных данных в виде увеличенных фотокопий дуги представлена на рис. I—IV (см. вклейку III, стр. 56). Сопоставление опытных данных с физическими характеристиками элементов показало, что ни одно из названных свойств не может считаться последовательно определяющим испарение электродов. Только в частных случаях, когда какие-либо из этих свойств ярко выражены, их роль оказывается преобладающей (например низкая температура плавления металла или окислов).

Наиболее общей оказалась связь испарения электродов дуги с полярностью. При этом наметились две группы элементов:

Группа А: Cu, Mg, Zn, Al, Si, Sn, Pb, C, Mo, W.

Группа К: Fe, Co, Ni, Mn, Cr.

Для элементов группы А характерно более интенсивное испарение на аноде, для некоторых элементов во много раз большее, чем в том случае, когда электрод становится катодом. Ко второй группе — К — от-

несены элементы, которые обнаруживают на катоде равное или даже более сильное испарение, чем на аноде.

Существенная роль полярности для интенсивности испарения дает основание считать, что благоприятные условия испарения на аноде обусловливаются не столько большим выделением энергии на аноде, сколько постоянным «освежением» прианодной области действием поля на облако ионизованных паров. Понижение плотности паров вблизи анода облегчает поступление новых порций паров в облако дуги.

В то же время на катоде поле препятствует движению ионизованных паров внутрь промежутка; плотность паров у катода оказывается повышенной, и в этих условиях испарение с катода затруднено.

Как можно видеть, данные представления не могут объяснить поведение элементов группы К. Для обоснованных суждений нужны были дополнительные опыты. Такими опытами явились измерения падения напряжения в электрической дуге, которые можно использовать для суждений о свойствах паров, заполняющих промежуток, и о степени участия их в переносе тока.

Оказалось, что элементы группы К, будучи на катоде, сильнее меняют напряжение, чем элементы группы А. Влияние свойств электродов на напряжение должно проявляться преимущественно через ионную составляющую тока.

Действительно, сопоставление снимков дуги и данных о напряжении показывает, что возрастание влияния электрода на напряжение дуги всегда сопровождается увеличением количества его паров в промежутке.

Необычным с точки зрения роли ионов в переносе тока является характер влияния элементов группы железа на напряжение в дуге: опыты показали, что для этих элементов наблюдается не только повышенное испарение на катоде, но и направленное движение паров от катода к аноду (рис. V и VII, см. вклейку, стр. 56; спектры фотографировались через 15 сек). Кроме того, эти элементы обнаруживают аномальное поведение в явлениях переноса и электроэрозии. Можно предполагать связь между названными явлениями.

Из ряда предположений, которые могут быть привлечены для объяснения поведения элементов группы К, наиболее полезным оказалось предположение об образовании отрицательных ионов Fe, Co и Ni в облаке дугового разряда и участии их в переносе тока.

Введение такой гипотезы позволило с единой точки зрения объяснить наблюдаемые на опыте особенности в распределении свечения паров по облаку, испарении электродов, асимметрию напряжения, а также известные данные об аномальном направлении переноса вещества в дуге.

Институт физики металлов
Уральского филиала АН СССР

---

М. Э. БРИЦКЕ

## ИССЛЕДОВАНИЕ СИЛЬНОТОЧНОЙ ИМПУЛЬСНОЙ ДУГИ

За последнее время импульсные источники возбуждения спектра получили широкое распространение; между тем их физические свойства изучены далеко не полно.

В докладе на VIII Совещании по спектроскопии мы указывали, что сильноточная импульсная дуга обладает повышенной температурой пламени и значительно увеличенной общей яркостью.

Дальнейшие исследования показали, что плотность тока дуги, достигая максимального значения в начальный момент ее горения, с течением времени уменьшается, асимптотически приближаясь к величине, свойственной стационарному разряду; с увеличением силы тока происходит также значительный рост плотности тока. Максимально достижимые значения плотности тока — порядка $10^5$ А $см^{-2}$.

Определение диаметра сечения канала производилось нами двумя способами: по фотографиям, полученным при помощи стробоскопа, синхронизованного с поджигом дуги, и по измерениям следов анодного и катодного пятен на электродах. Сила тока измерялась осциллографом.

Результаты эксперимента находятся в хорошем соответствии с опубликованными в литературе данными по измерению плотности тока импульсных разрядов различной длительности.

Изучение особенностей пространственного распределения излучения сильноточной импульсной дуги показало, что абсолютная и относительная интенсивности линий атомов и линий ионов остаются в ней постоянными вдоль всего межэлектродного промежутка (рис. *А*, см. вклейку III, стр. 56). Столь характерное для слаботочной дуги усиление линий ионов в приэлектродных зонах (рис. *Б*) в спектре импульсной дуги нами не наблюдалось.

Относительные интенсивности линий ионов и атомов в излучении центральных частей облака сильноточной импульсной дуги и приэлектродных частей слаботочной дуги оказались весьма близкими. Таким образом нами было показано, что усиление относительной интенсивности линий ионов в интегральном излучении сильноточной импульсной дуги происходит за счет центральных зон разряда.

Относительная интенсивность пар линий атомов с различными энергиями верхних уровней, характеризующая атомную температуру $T_а$ пламени, остается постоянной вдоль промежутка как в импульсной, так и в слаботочной дугах. Таким образом, весь объем пламени дуги можно охарактеризовать единым значением $T_а$. С увеличением силы тока $T_а$ возрастает. Для дуги, горящей между серебряными электродами, значение температуры, измеренное методом Орнштейна по линиям меди 5105 и 5153 Å, оказалось равным 8500° К при силе тока в максимуме импульса порядка 200 А против 5100° К для дуги с силой тока 5 А.

Оказалось также, что относительная интенсивность линий ионов с различными энергиями верхних уровней, долженствующая характеризовать ионную температуру $T_и$, в импульсной дуге постоянна вдоль промежутка, т. е. весь объем облака импульсной дуги также можно охарактеризовать единым значением ионной температуры. Наоборот, в слаботочных дугах значение $T_и$ в центральных зонах много меньше, чем в приэлектродных.

Особенности пространственного распределения излучения сильноточных дуг оказалось возможным объяснить наличием факельного механизма поступления вещества электродов в пламя разряда.

Существование факелов, свечение которых длительное время поддерживается вне поля, было показано прямыми опытами: факелы были получены как путем искусственного направления струи паров, так и в естественных условиях. Спектр факелов оказался идентичным спектру межэлектродного участка импульсной дуги.

Гос. научно-исследовательский институт
цветных металлов

С. Л. МАНДЕЛЬШТАМ и И. П. ТИНДО

# ДАЛЬНЕЙШИЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ИССЛЕДОВАНИЯ СПЕКТРА КАНАЛА ИСКРЫ

Задачей настоящей работы было экспериментальное изучение влияния состава и давления газа, а также величины искрового промежутка на температуру и особенности возбуждения спектра газа в канале искрового разряда.

В работе использована описанная ранее установка, позволяющая получать осциллограммы фототока от изучаемой спектральной линии в течение единичного импульса разряда [1]. Изучались спектральные

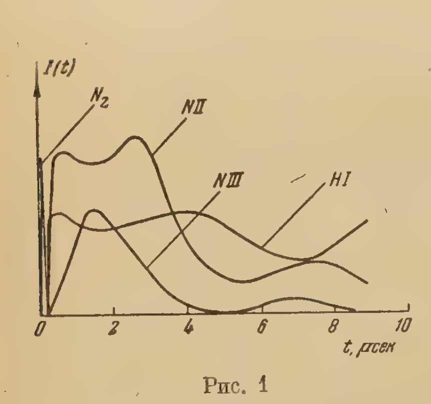



Рис. 1

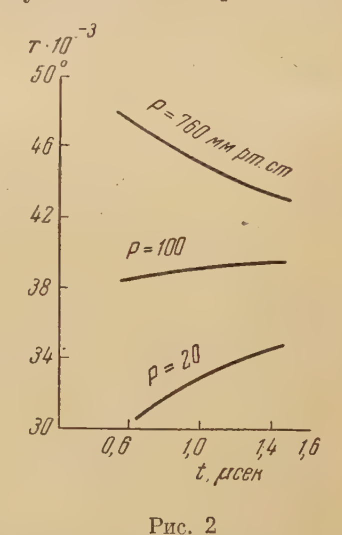



Рис. 2

Рис. 1. Изменение интенсивности спектральных линий и полос в процессе развития искрового разряда при пониженном давлении в атмосфере технического азота. $L = 10\ \mu$H, $C = 0{,}25\ \mu$F, $U_0 = 14$ kV, $d = 13$ мм, $P = 20$ мм рт. ст., $N_2$ — полоса с $\lambda = 4059$ Å, HI — линия $H_\alpha$ ($\lambda$=6562 Å), NII — линия $\lambda = 5045$ Å, NIII — линия $\lambda = 4097$ Å

Рис. 2. Изменение температуры в процессе развития разряда при различных давлениях в атмосфере технического азота. $L = 10\ \mu$H, $C = 0{,}25\ \mu$F, $U_0 = 14$ kV

линии, принадлежащие нейтральным атомам водорода и азота и однажды и дважды ионизованным атомам азота.

В первой части работы мы изучали свечение на первых стадиях развития разряда.

Было установлено, что в течение первых долей микросекунды в разряде в атмосфере технического азота или аргона при пониженном давлении (100 мм рт. ст. и ниже) излучаются молекулярные полосы, принадлежащие второй положительной системе молекулы азота, а также слабые линии нейтральных атомов.

При развитии разряда свечение полос $N_2$ исчезает и начинается характерное для искрового разряда интенсивное излучение линий NII а затем и NIII (рис. 1).

Продолжительность излучения молекулярного спектра сильно увеличивается при понижении давления газа. Увеличение длины искрового промежутка (при $U_0$=const) влияет аналогично.

Приведенные результаты показывают, что искровой разряд при пониженном давлении проходит при своем развитии через стадию тлеющего разряда. Эти спектроскопические наблюдения подтверждают имеющиеся в литературе данные по измерению электрических характеристик разряда [2].

Во второй части работы нами изучалось влияние параметров разряда на температуру канала. Измерения температуры проводились обычным методом по относительной интенсивности линий NII $\lambda$=5045, 5179, 5495 и 5535 А с известными вероятностями переходов [3]. Установлено чрезвычайно сильное влияние давления на характер изменения температуры канала в течение импульса разряда. При пониженном давлении наблюдается сравнительно медленное нарастание температуры в начальной стадии разряда, причем при понижении давления максимум достигается позже (рис. 2).

Увеличение длины искрового промежутка при пониженном давлении приводит к аналогичному сдвигу максимума температуры.

Результаты измерения температуры позволяют объяснить обнаруженные особенности возбуждения спектра при изменении давления газа и величины искрового промежутка, в частности — наличие двух максимумов интенсивности в первом полупериоде колебательного разряда на кривых для линий NII и HI (см. рис. 1).

Далее мы измерили температуру искрового канала при атмосферном давлении в водороде и аргоне. Для аргона получено примерно то же значение, что и в воздухе — $40 \cdot 10^3$ °K. В водороде температура разряда выше, чем в воздухе, и составляет $\sim 45 \cdot 10^3$ °K; кроме того, в отличие от разряда в воздухе, температура канала в водороде в течение первой микросекунды остается практически неизменной.

Для случая разряда в азоте установлено влияние длины промежутка на температуру канала при атмосферном давлении.

В третьей части работы исследовался вопрос о сохранении больцмановского распределения атомов по возбужденным уровням в разряде при пониженном давлении. На основании приближенных оценок [3] следовало ожидать при давлении 100 мм рт. ст. и ниже нарушения равновесия между соударениями первого и второго рода атомов с электронами, т. е. нарушения больцмановского равновесия. Эксперимент подтвердил это ожидание.

Физический институт
им П Н. Лебедева
Академии наук СССР

**Цитированная литература**

1. Вайнштейн Л. А., Леонтович М. А., Малявкин Л. П. и Мандельштам С. Л., ЖЭТФ, 24, 326 (1953).
2. Rogowski W., Phys. ZS., 33, 797 (1932).
3. Мандельштам С. Л. и Суходрев Н. К., ЖЭТФ, 24, 701 (1953).

---

К. С. ВУЛЬФСОН, И. Ш. ЛИБИН и Ф. А. ЧАРНАЯ

## ИССЛЕДОВАНИЕ МГНОВЕННОЙ ЯРКОСТИ КАНАЛА ИМПУЛЬСНОГО РАЗРЯДА В ИНЕРТНЫХ ГАЗАХ

В настоящей работе при помощи зеркальной развертки исследовалось изменение во времени яркости канала импульсного разряда в атмосфере аргона, криптона и ксенона при различных давлениях газа и энергии импульсного разряда.

Импульсная лампа помещалась непосредственно на клеммах конденсатора, благодаря чему самоиндукция и сопротивление разрядного контура были минимальны. Ток через лампу имел колебательный характер с периодом $T = 10^{-5}$ сек. Разрядный промежуток равнялся 10 мм. Определение мгновенной яркости производилось методом фотометрирования снимков развертки канала на нерегистрирующем микрофотометре

типа МФ-2. Разрешающая сила установки зеркальной развертки равнялась $4 \cdot 10^6$ сек$^{-1}$. Исследовалась область спектра $380 \div 580$ mμ.

В результате фотометрической обработки центральной части разверток нами были получены кривые изменения мгновенной яркости канала в атмосфере аргона, криптона и ксенона, приведенные на рис. 1. На этом же рисунке даны кривые, показывающие изменение диаметра канала во

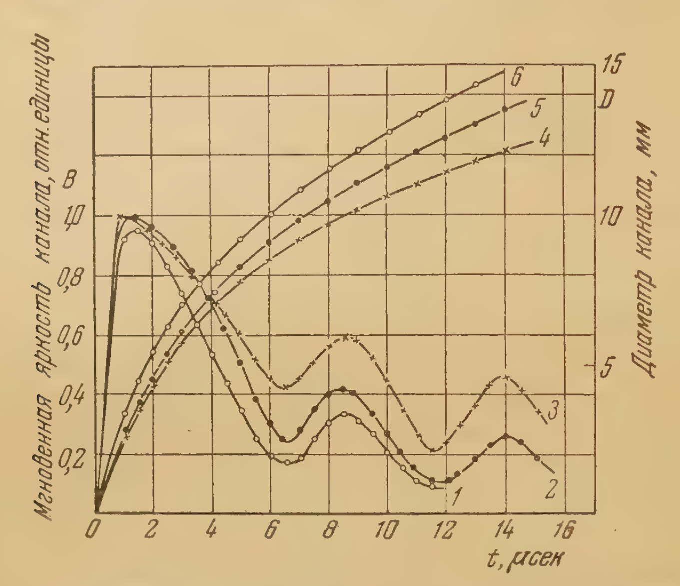



Рис. 1. Зависимость мгновенной яркости и диаметра канала импульсного разряда в атмосфере аргона, криптона и ксенона от времени при $p = 2$ атм, $U = 8$ kV и $C = 4$ μF; кривые *1—3* — мгновенная яркость, кривые *4—6* — диаметр канала; *1* и *6* — Ar, *2* и *5* — Kr. *3* и *4* — Xe

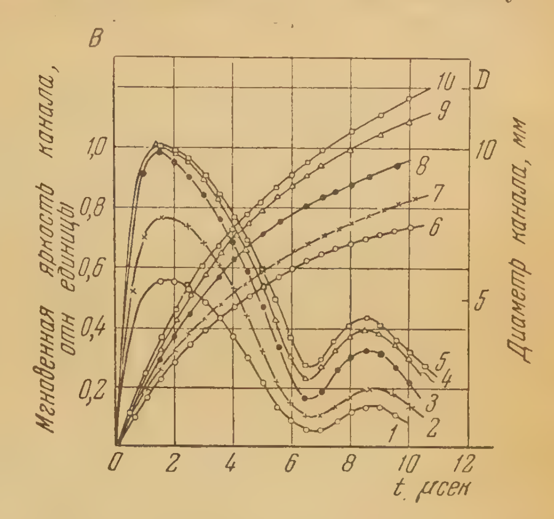
времени. Как видно из кривых, максимальные мгновенные яркости в аргоне, криптоне и ксеноне при давлении газа 2 атм, напряжении 8 kV и емкости конденсатора 4 μF оказались практически одинаковыми. Отметим, что максимальная яркость быстрее всего достигается в ксеноне, затем в криптоне и позже в аргоне; спад яркости быстрее всего происходит в аргоне и медленнее всего в ксеноне. Диаметр канала и скорость его расширения уменьшаются при увеличении молекулярного веса газа в соответствии с данными работы [1].

При достаточно большом напряжении максимальная мгновенная яркость достигает предельного значения, после чего дальнейшее увеличение напряжения уже не влияет на ее величину, а приводит лишь к возрастанию последующих максимумов свечения (рис. 2), обусловленных колебательным характером разряда. Такое насыщение яркости имеет место для всех исследованных газов. При давлении 2 атм и указанных выше параметрах разряда максимальная яркость достигает предельного значения в ксеноне при напряжении 5 kV, в криптоне — при 6,5 kV и в аргоне лишь при 10 kV. Абсолютное значение предельной яркости канала во всех газах одинаково.

Поскольку диаметр канала в аргоне, как это следует из рис. 1, больше, чем в криптоне и ксеноне, можно ожидать, что максимальная мгновенная сила света в нем выше. Это предположение было экспериментально подтверждено. Интегральная по времени сила света импульсных ламп наибольшая в ксеноне [2], в то время как максимальная мгновенная сила света в нем наименьшая. Это можно легко объяснить различием между кривыми временного хода яркости канала в различных газах, при-

…денными на рис. 1, указывающими на существенно более быстрый …ад излучения в аргоне.

На рис. 3 приведены кривые, показывающие изменение мгновенной …ркости во времени при различном давлении криптона. Момент наступ-




…с. 2. Зависимость мгновенной яр…сти и диаметра канала импульс…го разряда в атмосфере криптона … времени при $p = 2$ атм, $C = 4\,\mu F$ … различном напряжении на разряд…м конденсаторе: *1* и *6*—3 kV, *2* и …— 4 kV, *3* и *8* — 6 kV, *4* и *9*—8 kV, …и *10* — 10 kV; кривые *1*—*5*— мгно…нная яркость, кривые *6*—*10* — диаметр канала

…ения максимальной яркости зависит от давления: при увеличении дав…ения максимальная яркость достигается быстрее. С этим мы встречаем-

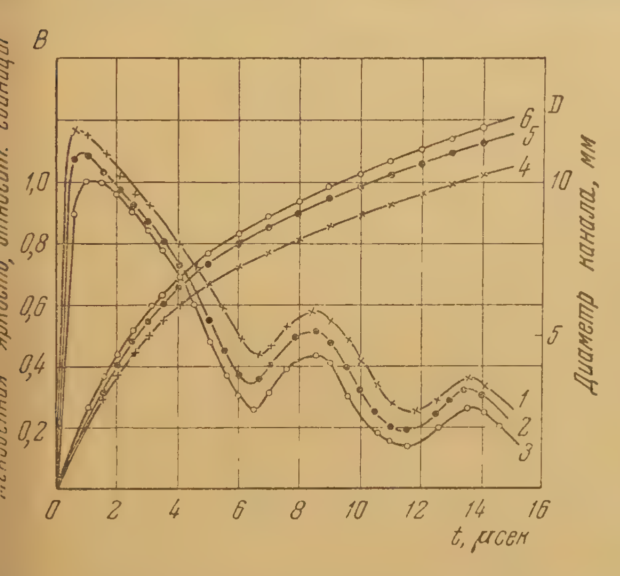



Рис. 3. Зависимость мгновенной яркости и диаметра канала импульсного разряда в атмосфере криптона от времени при $U = 8$ kV, $C = 4$ μF и различных давлениях: *1* и *4* — 6 атм, *2* и *5*—4 атм, *3* и *6*—2 атм; кривые *1*—*3* — мгновенная яркость, кривые *4*—*6* — диаметр канала

… во всех трех исследованных газах. Зависимость максимальной мгно…енной яркости от напряжения для всех трех исследованных газов при …зличных давлениях, приведенная на рис. 4, показывает, что предель…ое значение яркости при одинаковом давлении не зависит от рода газа. … повышением давления максимальная яркость достигает предельного …начения при несколько меньшем напряжении. Предельное значение …гновенной яркости в исследованной области спектра мало зависит от …авления, лишь несколько возрастая при его увеличении.

Эти факты указывают на то, что температура и плотность энергии … импульсном разряде также, повидимому, имеют предельные значения. …сли это действительно так, то, предполагая независимость выделения …ергии в канале разряда от рода газа, можно объяснить ряд при-

веденных выше экспериментальных фактов (различие момента наступления максимальной мгновенной яркости в разных газах, наступление предельной яркости в ксеноне при меньшем значении напряжения и пр.). По мере увеличения выделяемой в канале разряда энергии достигается такое состояние, при котором дальнейшее повышение выделяемой энергии не увеличивает яркость свечения, а приводит к дальнейшему расширению канала.

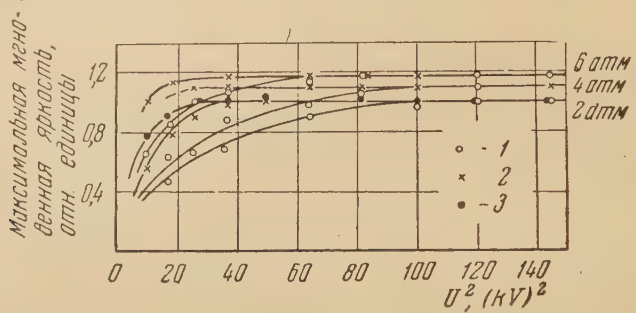



Рис. 4. Зависимость максимальной мгновенной яркости канала импульсного разряда в атмосфере аргона (1), криптона (2) и ксенона (3) от квадрата напряжения на разрядном конденсаторе при $C = 4\,\mu F$ и различных давлениях

Вопрос о том, является ли температура постоянной по сечению канала или в центре канала существует более высокая температура, остается пока открытым.

Всесоюзный научно-исследовательский светотехнический институт

## Цитированная литература


1. Вульфсон К. С., Либин И. Ш., ЖЭТФ, 21, 570 (1951).
2. Вульфсон К. С., Электричество, 11 (1946).


---

Д. Б. ГУРЕВИЧ, Р. А. ЕСИН и В. К. ПРОКОФЬЕВ

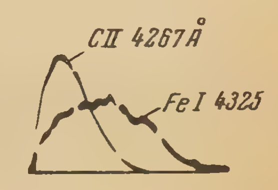
# НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА НИЗКОВОЛЬТНОГО ИМПУЛЬСНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО РАЗРЯДА

Низковольтный импульсный разряд находит широкое применение в практике спектрального анализа. Ниже излагаются результаты исследований, имевших целью изучение процессов выброса факела светящегося вещества, длительности этого выброса и свечения спектральных линий отдельных элементов в зоне факела.

1. Для исследований процессов выброса факела нами была собрана схема, обеспечивающая поджигание одного импульса, питающегося от батареи конденсаторов емкостью до 6000 $\mu F$ и напряжением 300 V; импульс локализован изолирующей шайбой с отверстием 1 мм, плотно приклеиваемой к образцу. Верхний электрод был расположен несколько сбоку, чтобы давать возможность получать факел во всю его величину. Для исследования отдельных стадий выброса факела, а также для изучения изменения свечения его во времени была собрана схема зеркальной развертки. Кроме того, были сфотографированы отдельные стадии свечения факела с экспозицией $1{,}5 \cdot 10^{-5}$ сек.

Эти исследования показали, что истечение светящегося (раскаленного) вещества из отверстия шайбы идет с большой скоростью — до 800 и более метров в секунду. Это истечение — струйчатое; в первый момент производится наибольший выброс вещества, который создает на значительном расстоянии от электрода светящееся облако, затухающее примерно в течение 0,003 сек. В струях наблюдается преимущественно спектр ионов, в облаке — спектр нейтральных атомов. Поперечное сечение факела не претерпевает существенного изменения во времени.

2. Изучение спектральных линий в импульсном разряде произведено со схемой, позволяющей изменять емкость в пределах 200÷5000 μF




Свечение спектральных линий в зоне факела низковольтного импульсного разряда; потенциал возбуждения линии Fe I 4325 Å равен 4,5 eV; потенциал возбуждения линии C II 4267 Å — 20,9 eV

при напряжении 300 V. Излучение импульса проектировалось на промежуточную диафрагму, выделяющую свечение отдельных участков факела. Спектральный прибор с плоской диффракционной решеткой (линейная дисперсия 7 Å мм$^{-1}$) позволял выделять нужную спектральную линию, которая принималась дальше на фотокатод ФЭУ-17 с последующим усилением при помощи усилителя с полосой пропускания 1 mHz. Фототок принимался на катодно-лучевую трубку, на экране которой получалась развертка свечения с разрешением во времени $2 \cdot 10^{-5}$ сек. Светосильный фотоаппарат позволял фотографировать картину развертки с экрана осциллографа.

Мы изучали свечение спектральных линий: водорода, меди, цинка, железа, углерода и олова с большим разнообразием потенциалов возбуждения.

Полученные результаты сводятся к следующему.

1) Линии ионов светятся раньше и с крутым фронтом, затухают они также раньше; у линий нейтральных атомов максимумы свечения получаются позже и светятся линии дольше (рисунок). Продолжительность свечения спектральных линий существенным образом связана с потенциалами возбуждения верхних уровней этих линий. Спектральные линии с низкими потенциалами возбуждений (4—5 eV) продолжают светиться после прекращения тока в разряде. Так, если прохождение тока длится $3{,}4 \cdot 10^{-4}$ сек., то свечение таких линий заметно до момента времени $4{,}4 \cdot 10^{-4}$ сек.

2) По относительной интенсивности линий меди 5105 и 5153 Å была оценена температура в импульсе в разные моменты свечения.

Установлено, что температура весьма сильно падает от значения 11 000° K в момент времени $1{,}3 \cdot 10^{-4}$ сек. до 7000° K к моменту времени $3{,}6 \cdot 10^{-4}$ сек. По линиям N II 5045 и 5179 Å были определены температуры в приэлектродной части факела. В первые стадии выброса температура достигает значения 33 000° K, к моменту $1{,}3 \cdot 10^{-4}$ падает до значения 22 000° K.

3) Регистрация изменений тока и напряжения во времени позволила определить количество энергии, выделяющейся в импульсе. Найдено, что в импульсе выделяется до 50 % энергии, запасенной в конденсаторе.

4) Осциллографически был изучен контур линии $H_\alpha$ в разные стадии разряда. Ширина контура этой линии составляет около 20 Å и от времени не зависит, по крайней мере для времен, бо́льших $5 \cdot 10^{-5}$ сек.

А. Н. ЛЮЛИЧЕВ и Л. С. ПАЛАТНИК

# ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ИСКРЫ ОТ УСТАНОВКИ ДЛЯ ЭЛЕКТРОИСКРОВОГО УПРОЧНЕНИЯ МЕТАЛЛОВ

Настоящая работа представляет собой продолжение исследований процессов электроискровой обработки металлов спектральным методом анализа [1] и посвящена измерениям температуры парообразной фазы искры, возникающей при электроискровой обработке. Спектры искры от установки для электроискрового упрочнения [2] фотографировались при помощи спектрографа ИСП-22.

Температура искры измерялась методом Орнштейна и «способом сравнения», предложенным нами (см. ниже). Для измерений по методу Орнштейна были использованы 10 линий Fe II в интервале 2562÷2756 Å; данные о вероятностях перехода $P_{ik}$ и энергиях верхнего уровня $E_i$ для этих линий взяты из работы Н. Н. Соболева [3]. Спектральная чувствительность и коэффициент контрастности $\gamma$ фотопластинок в исследуемом интервале длин волн мы полагали неизменными [4, 5].

Определения температуры «способом сравнения» производились по отношению интенсивностей искровых и дуговых линий железа. Для этих определений мы использовали четыре пары линий Fe I/Fe II, подобранных в интервале 2560÷2750 Å.

Нами предложена методика приближенной оценки температуры «способом сравнения» при помощи визуального наблюдения спектрограмм. В области температур 6000÷9000° K «способ сравнения» дает возможность измерять температуру с относительной погрешностью около 3 %.

При изменении напряжения питания в пределах 70÷220 V и силы тока короткого замыкания в пределах 1÷3 A значения температуры искры в пределах ошибок измерений оставались неизменными. Измерения температуры искры показали, что при уменьшении емкости конденсаторов установки с 280 до 0,25 μF температура искры понижается с 10 200 до 7200° K. Это видно на рисунке (см. вклейку IV, стр. 66) по возрастанию интенсивности дуговых линий (например $\lambda = 2594$, 2733 и 2735 Å). Обнаруженная зависимость удовлетворительно описывается найденной нами эмпирической формулой (для указанных интервалов):

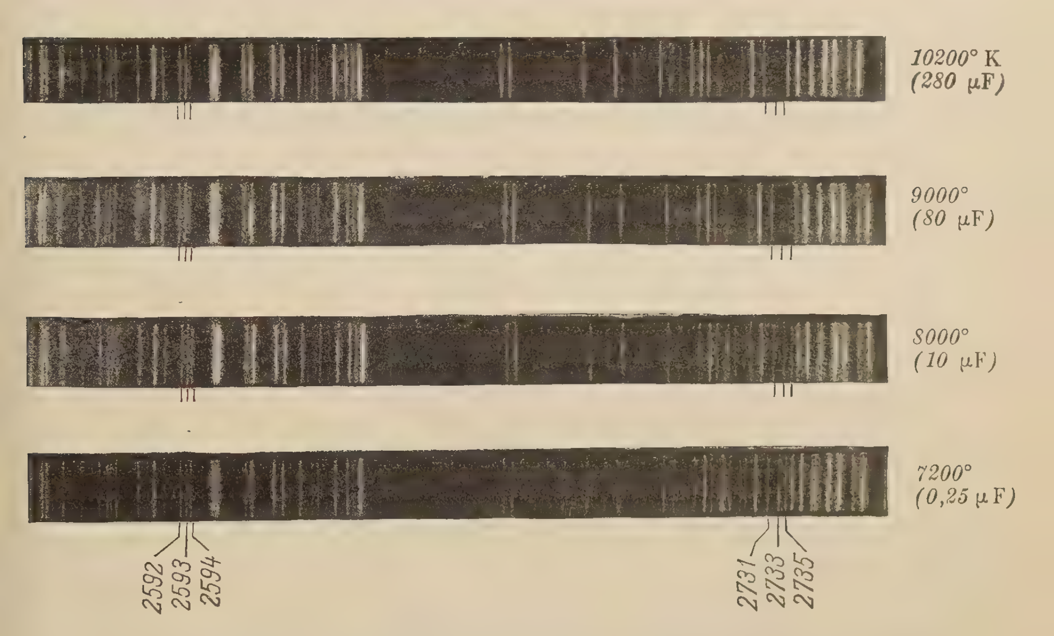
$$T = 7200 + 450\sqrt[3]{C}.$$

Уменьшение диаметра электродов приводит к повышению температуры искры. Так, для режимов с емкостями 10 и 20 μF при уменьшении диаметра электродов с 4 до 1 мм температура искры возрастает примерно на 1500°.

Нами были измерены температуры искры между парами электродов: Fe—Fe, Fe—W, Fe—Cu, Fe—Al, Fe—C, при емкостях 280, 140, 80, 40, 20, 10 и 3 μF. Для указанных пар металлических электродов при одной и той же емкости получены значения температуры, как правило, совпадающие в пределах ошибок измерений. В паре электродов Fe—C получены температуры на 600—1000° ниже температур искры между железными электродами при тех же емкостях.

Измерение температуры искры «способом сравнения» можно использовать для контроля правильности выбора режимов электроискровой обработки.

Харьковский гос. университет
им. А. М. Горького




Спектры искры между железными электродами, полученные на установке для упрочнения металлов при различных температурах искры, вызванных изменением емкости конденсаторов установки

**Цитированная литература**

Люличев А. Н., Палатник Л. С., Изв. АН СССР, Серия физич., 18, 259 (1954).
Лазаренко Б. Р., Лазаренко Н. И., Электрическая эрозия металлов.— Энергоиздат, М., 1946.
Соболев Н. Н., ЖЭТФ, 13, 131, 137 (1943).
Брейдо И. И., ЖТФ, 14, 199 (1944).
Прокофьев, В. К., Фотографические методы количественного спектрального анализа металлов и сплавов.—ГИТТЛ, М.—Л., 1951.

---

Г. Е. ЗОЛОТУХИН

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ЭЛЕКТРОДОВ И УСЛОВИЙ РАЗРЯДА НА ОТНОСИТЕЛЬНУЮ СКОРОСТЬ ИСПАРЕНИЯ ЧАСТИЦ

В настоящей работе приведены полученные нами результаты сопоставния данных об изменении относительной концентрации частиц $\Delta N$ в ге переменного тока с тепловыми явлениями, сопровождающими проас испарения. Применялись электроды из платины и сплавов платины серебром (50% Ag), а также из меди и сплавов меди с золотом (50% Au). платину и ее сплавы вводилось по 0,1% примесей, отличающихся от атины температурами плавления и кипения: в одном опыте Pd или , в другом опыте Rh или Ru. При исследовании медных сплавов ла сделана попытка установить влияние увеличения содержания Au относительную скорость испарения Pt, Pd, Rh, Ir, Ru и Cu в зависмости от изменения мощности разряда. Величина $\Delta N$ находилась средством измерений относительной интенсивности соответствующих ектральных линий и температуры межэлектродного пространства.

Тепловые явления изучались методом, описание которого будет опубковано позднее. Температура вблизи нагреваемой поверхности электрода числялась по формуле для стационарного теплового равновесия:

$$\varkappa \cdot F \frac{\partial T}{\partial x} = C \cdot \rho \cdot F \int \frac{\partial T}{\partial t} dl + q, \qquad (1)$$

 $\varkappa$ — теплопроводность вещества, $F$ — площадь сечения электродов, — градиент температуры, $q$ — тепло, отводимое охлаждающей жидкостью, $\rho \cdot F \int \frac{\partial T}{\partial t} dl = \Sigma$ — величина, выражающая изменение теплосодержания времени.

Формула (1) позволяет найти $\frac{\partial T}{\partial x}$ на различных расстояниях $x$ от «бео пятна» на электроде. При этом величины $\varkappa$, $C$, $\rho$, $q$ и $\Sigma$ принимаются тоянными, а $F$ — переменной.

В табл. 1 приведены полученные значения логарифма относительной щентрации $\lg \Delta N$ примесей Pd, Au, Rh и Ru к Pt при различных кэлектродных расстояниях $h$ и для различной полярности электродов. ачение $\lg \Delta N$ при расстоянии между электродами 4 мм условно прио за нуль. Из таблицы видно, что с уменьшением $h$ концентрация тиц Pd и Au возрастает, а частиц Rh и Ru убывает в сравнении с щентрацией Pt.

Таблица 1

**Относительная концентрация примесей Pd, Rh, Ru и Au к Pt при разны[х] межэлектродных расстояниях и разной полярности платиновых электродов**

| h, мм | Pt-Pd | | | Pt-Rh | | | Pt-Ru | | | Pt-Au | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Анод | Катод | Перем. ток | Анод | Катод | Перем. ток | Анод | Катод | Перем. ток | Анод | Катод | Перем. ток |
| 1 | +0,10 | +0,21 | +0,09 | —0,02 | —0,10 | —0,08 | —0,17 | —0,16 | —0,28 | +0,27 | — | +0,3 |
| 2 | +0,05 | +0,14 | +0,00 | —0,03 | —0,03 | —0,02 | —0,14 | —0,10 | —0,28 | +0,09 | — | +0,0 |
| 4 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | | 0 |

Таблица 2

**Относительная концентрация примесей Pd, Rh, Ru и Au к сплаву Pt-Ag при разны[х] межэлектродных расстояниях и электродах из сплава платины с серебром. Дуг[а] переменного тока**

| h, мм | Pt-Ag-Pd | | Pt-Ag-Rh | | Pt-Ag-Ru | | Pt-Ag-Au | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $\lg \Delta I$ | $\lg \Delta N$ | $\lg \Delta I$ | $\lg \Delta N$ | $\lg \Delta I$ | $\lg \Delta N$ | $\lg \Delta I$ | $\lg \Delta N$ |
| 1 | +0,02 | 0,00 | —0,21 | —0,09 | —0,16 | —0,04 | +0,10 | +0,06 |
| 2 | +0,02 | 0,00 | —0,13 | —0,05 | —0,07 | —0,01 | +0,02 | 0,00 |
| 4 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |

В табл. 2 помещены результаты аналогичных наблюдений, проведен[]ных на сплавах Pt с Ag (50 %) при разряде в дуге переменного ток[а]. Опыты со сплавами Pt-Ag показали, что отношение $\frac{\partial T}{\partial x}$ практически н[е] зависит от $h$.

Аналогичные наблюдения были проведены нами также с медным[и] электродами и электродами из сплава Cu-Au. При этом удалось уст[а]новить, что Au заметно уменьшает влияние окисной пленки при испаре[]нии электрода.

При изменении мощности разряда происходили изменения градиен[та] температуры между нагреваемой и охлаждаемой поверхностями электрод[а]. Эта зависимость $\lg T$ от $R$ для платины показана в табл. 3 и на ри[]сунке. В табл. 3 приведены значения $\lg T$ для сферических поверхност[ей] различного радиуса $R$, построенных в толще электрода и имеющих цен[тр] в середине «белого пятна».

Таблица 3

**Распределение температуры ($\lg T$) внутри электрода при разных режимах разря[да]**

| R, см / h, мм | 0,006 | 0,012 | 0,025 | 0,050 | 0,075 | 0,100 | 0,150 | 0,200 | 0,3 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 4 | 3,38 | 3,14 | 2,95 | 2,81 | 2,74 | 2,70 | 2,68 | 2,66 | 2,6 |
| 2 | 3,19 | 3,01 | 2,85 | 2,72 | 2,67 | 2,64 | 2,62 | 2,60 | 2,5 |
| 1 | 3,07 | 2,81 | 2,77 | 2,65 | 2,60 | 2,56 | 2,54 | 2,52 | 2,5 |

Из табл. 3 и рисунка видно, что распределение температуры замет[но] меняется в зависимости от $h$. Характерно, что для сплава Pt-Ag э[та] зависимость от $h$ наблюдается в значительно меньшей степени (см. рисуно[к]

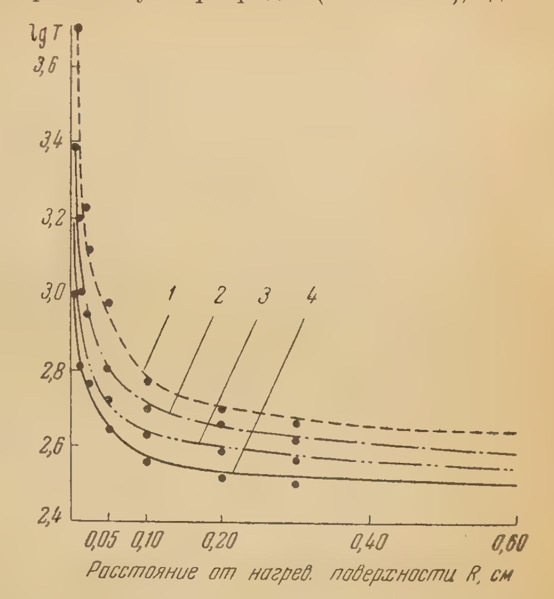
Мы провели также расчеты наименьшего радиуса сферы $R$, для кото-ого справедливо уравнение (1). С этой целью были вычислены скорости зменения $T$ и колебания $\Delta T$ во время паузы разряда ($4 \cdot 10^{-3}$ сек), для азличных $R$ с центром в точке белого пятна». Расчет проведен о формуле

$$\frac{dT}{dt} = \frac{\varkappa \frac{\partial T}{\partial x}}{C \cdot \rho}. \qquad (2)$$

Найденные по этой формуле $\frac{T}{t}$ и $\Delta T$ за $t = 4 \cdot 10^{-3}$ сек при-едены в табл. 4.

Дуга переменного тока может читаться непрерывным источни-ом тепла для сферы $R > 0{,}06$ см. [ля сфер меньшего радиуса меет место сравнительно быст-ое возрастание и спад темпера-уры в паузах разряда.

Вся совокупность приведен-ых наблюдений и расчетов поз-оляет оценить, какая часть вы-целяющегося на поверхности лектрода при дуговом разряде епла расходуется на испарение. )бозначим эту величину через $\alpha$.




Зависимость $\lg T$ от $R$ для Pt и сплава Pt-Ag при различных межэлектродных расстояниях $h$: *1* — сплав Pt-Ag, $h = 2$ и 4 мм; *2* — Pt, $h = 4$ мм; *3* — Pt, $h = 2$ мм; 4 — Pt, $h = 1$ мм

[ля определенной частоты переменного тока зависимость $\alpha$ от физических войств электрода и условий охлаждения можно представить в следующем иде:

$$\alpha = \frac{\Sigma m\lambda}{F \frac{\partial T}{\partial x} \cdot \varkappa + C} = \frac{\Sigma m\lambda}{a \cdot \varkappa + C},$$

де $m$ — масса испарившегося вещества, $\lambda$ — теплота испарения, $a\varkappa$ — ко-ичество тепла, перемещающееся вследствие теплопроводности, $C$ — малая юправка неучтенных потерь.

Таблица 4

| Материал электрода | $R$, см. . . . . . . . . | ) ,370 | [illegible] | 0,060 | 0,030 | 0,015 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Ілатина | $\frac{dT}{dt}$, сек$^{-1}$ . . . . | 44 | 131 | 580 | 3100 | 11 800 |
| | $\Delta T$, град. . . . | 0,17 | 0,53 | 2,3 | 12,4 | 47 |
| Сплав Pt-Ag | $\frac{dT}{dt}$, сек$^{-1}$ . . . . | 50 | 129 | 815 | 3100 | 12 000 |
| | $\Delta T$, град. . . . | 0,2 | 0,51 | 3,2 | 12,4 | 48 |

В табл. 5 приведены значения $\alpha$ для Pt и Pt-Ag при различных начениях $h$.

Расчеты скоростей испарения, проведенные по формуле Ленгмюра [ др. [1], показали, что доля фракционированного испарения в дуге пере-енного тока с охлаждающими электродами мала и может быть еще бо-

Таблица 5

| Материал электрода | $h$, мм | $m$, мг сек$^{-1}$ | $m\lambda$ | $a\varkappa$ | $\alpha \cdot 10^3$ |
|---|---|---|---|---|---|
| Платина | 4 | $1,5 \cdot 10^{-2}$ | $0,91 \cdot 10^{-2}$ | 15,9 | 0,57 |
| | 2 | $1,0 \cdot 10^{-2}$ | $0,61 \cdot 10^{-2}$ | 13,0 | 0,47 |
| | 1 | $0,67 \cdot 10^{-2}$ | $0,40 \cdot 10^{-2}$ | 10,9 | 0,36 |
| Сплав | 4 | $6,4 \cdot 10^{-2}$ | $4,1 \cdot 10^{-2}$ | 13,2 | 3,10 |
| | 1 | $2,5 \cdot 10^{-2}$ | $1,6 \cdot 10^{-2}$ | 11,3 | 2,21 |

лее снижена, если вместо чистых металлов использовать сплавы, обладающие пониженной $\varkappa$ и сравнительно высоким значением $\alpha$. В последнем случае испарение частиц носит взрывной характер, при котором межэлектродное пространство заполняется частицами веществ с тем соотношением компонентов, в котором они присутствуют в твердой фазе

**Цитированная литература**

1. Jones H. A., Langmuir J., Macney G., Phys. Rev., 30, 201 (1927).

---

Я. Д. РАЙХБАУМ

## О КИНЕТИКЕ ПАРООБРАЗОВАНИЯ ВЕЩЕСТВА В ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ДУГЕ

При разработке фотоэлектрических методов спектрального анализа руд мы провели изучение кинетики процессов парообразования вещества в кратере дугового электрода. Один из способов изучения — измерение времени существования в спектре разряда интенсивных линий паров; это время принималось равным времени парообразования образцов. Применение генератора ДГ-1 обеспечивало хорошую воспроизводимость условий; измерения, произведенные с различными металлами и их соединениями, показали, что время парообразования связано с массой образца зависимостью:

$$t = a \cdot m^k. \quad (1)$$

Значения параметра $a$, равного времени парообразования образца с массой в 1 мг, находились в соответствии с термическими константами вещества. Опыты показали, что определение этого параметра дает простой способ количественного сравнения летучести различных веществ в дуговом разряде.

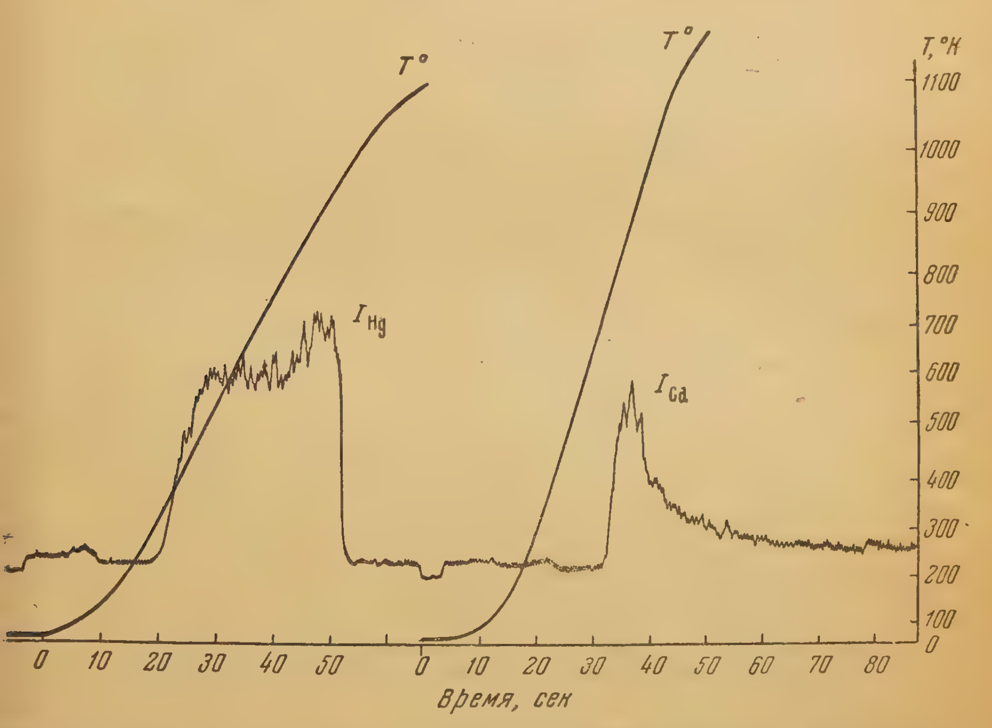
Измеренные значения параметра $k$ для различных веществ лежали в пределах 0,3—1. Анализ зависимости (1) показывает, что величина $k$ характеризует тип парообразования. Для металлов с повышенной упругостью паров (Pb, Sn, Sb, Zn, Cd) и многих их соединений параметр $k$ составлял 0,6—0,75. Такое значение $k$ соответствует поверхностному парообразованию, при котором диффузия и теплопередача в слоях паров, окружающих образец, играют решающую роль. При сферической форме и малых размерах тела кинетика процесса характеризуется законом Срезневского:

$$\frac{dS}{dt} = c,$$

где $S$ — поверхность тела, и значение $k$ в этом случае составляет 2/3.

При дуговом разряде в водороде имело место значительное возрастание параметров $a$ и $k$ для Zn, Cd и Hg, связанное, повидимому, с увеличением коэффициентов диффузии и теплопроводности и отсутствием оксидных пленок.

Измерения, произведенные нами с ртутью и кадмием при высоких температурах электрода, давали значения $k$, близкие к 1/3, что соответствовало переходу к пленочному кипению или сфероидальному состоянию.




Фотограмма парообразования ртути и кадмия из глубокого кратера (18 мм) в электроде при возрастании температуры электрода вследствие подогрева. Парообразование оценивается по интенсивности линии ртути 4358,35 Å и линии кадмия 5085,82 Å

Парообразование металлов с низкой упругостью паров происходило в наших опытах с постоянной скоростью, и $k$ равнялось единице (Fe, Cu, Ag). Это могло быть объяснено локализацией на поверхности образцов разряда постоянной мощности.

Полученные выводы были проверены непосредственным наблюдением и измерением размеров образцов в кратере электрода. Измерения производились при помощи микроскопа через отверстие в верхнем электроде и позволяли устанавливать закон изменения диаметра образца с временем при различных значениях $k$.

Изучение кинетики при различных температурах осуществлялось при помощи электрода с независимым подогревом. Пары из кратера поступали в искровой разряд малой мощности и спектральные линии паров фотометрировались фотоумножителем ФЭУ-17. Фототок и ток термопары, вводимой в электрод, записывались на одной фотограмме, представлявшей изменение интенсивности линии в зависимости от времени и температуры кратера. Промер фотограмм позволял проверять зависимость (1) и показывал, что изменение скорости парообразования, оцениваемой по интенсивности линии, происходило в соответствии со значением $k$.

В случае возрастающей температуры кратера для ряда металлов (Zn, Cd) и соединений интенсивность линии резко возрастала при дости-

жении точки кипения (см. рисунок), что давало возможность измерять температуру кипения вещества с точностью 10—20°.

Описанные способы изучения кинетики процесса применимы к исследованию сложных по составу образцов и могут быть использованы при различного рода методических исследованиях.

---

М. И. ДЕМИДОВ, Н. Н. ОГУРЦОВА и П. В. ПОДМОШЕНСКИЙ

## НИЗКОВОЛЬТНЫЙ ГЕНЕРАТОР ДУГИ И ИСКРЫ С ЭЛЕКТРОННЫМ УПРАВЛЕНИЕМ

Настоящая работа посвящена разработке и испытанию низковольтного генератора дуги и искры с электронным управлением. Генератор позволяет получать: 1) дугу переменного тока, 2) низковольтную искру с возможностью изменения индуктивности цепи разряда в пределах 10÷÷500 μH и емкости в пределах 10÷40 μF.

Имеется возможность поджига разряда в каждом 2-м, 4-м, 8-м, 16-м, 32-м, 64-м и 128-м полупериоде переменного тока. В дуге цепь разряда питается непосредственно от сети 220 V. В искре для регулировки напряжения на конденсаторе в цепь заряда включен автотрансформатор. Электронное управление разрядом сводится к управлению поджигающим импульсом.

На рисунке приведена полная принципиально-монтажная схема генератора.

Схема обеспечивает бесперебойную работу во всех режимах при длине аналитического промежутка до 3 мм.

Возможно плавное изменение фазы поджига в пределах 10÷170°. Для измерения фазы разработана специальная электронная схема. Установка фазы производится по магнитоэлектрическому прибору с точностью 2°.

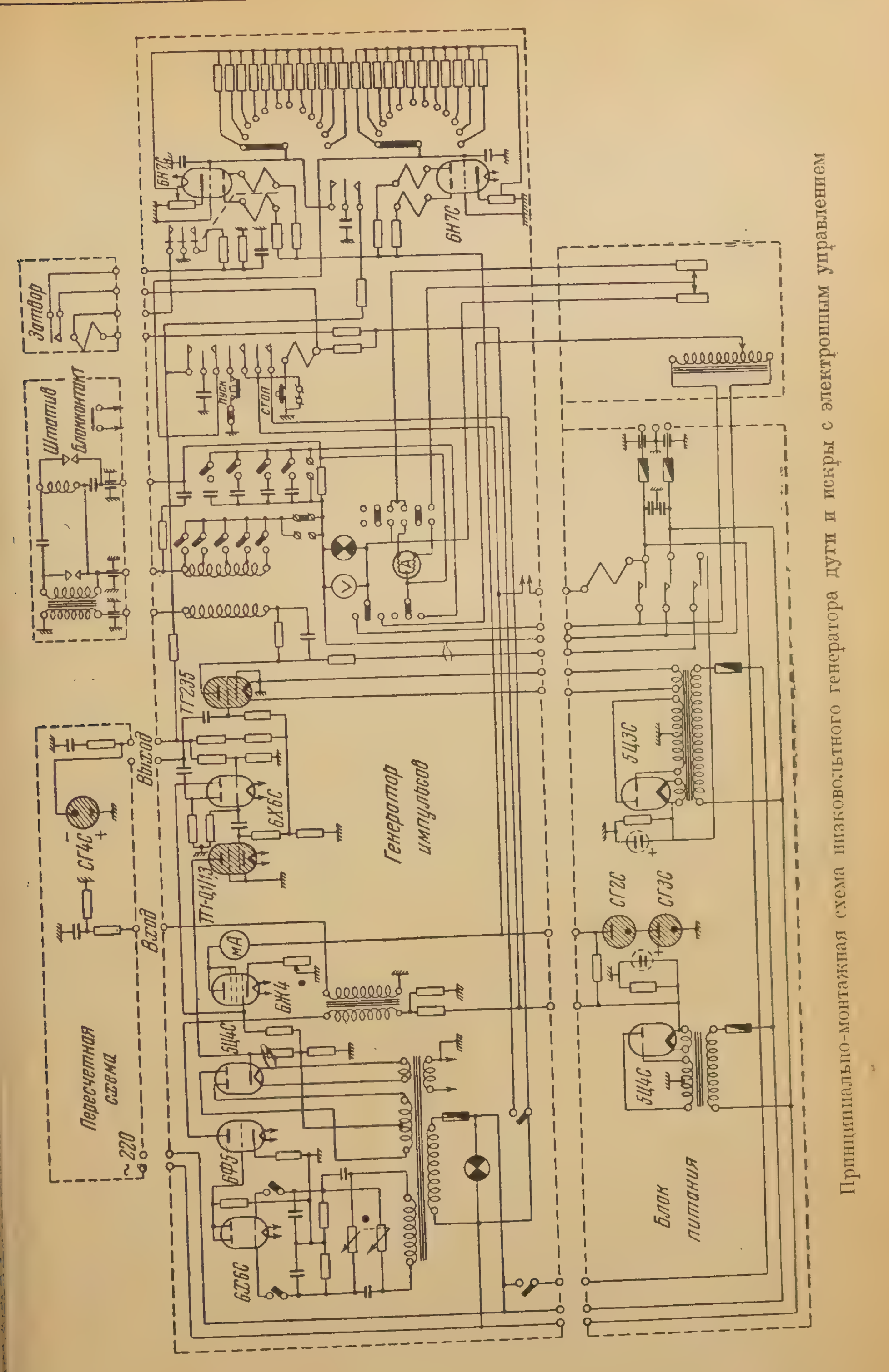
В генераторе имеется электронное реле с фотозатвором, устанавливаемым перед щелью спектрографа, позволяющее автоматизировать включение генератора на заранее установленное время обжига и экспозиции.

Возможные времена обжига и экспозиции (в секундах): 1, 2, 5, 7, 10, 15, 20, 30, 45, 60, 90, 120, 180, 240. Погрешность установки времени не превышает 2 %.

Генератор собран в одном корпусе. Все органы управления и контроля вынесены на переднюю панель.

Разработана (С. П. Розовым) специальная конструкция штатива. Вся высоковольтная часть цепи поджига вынесена на штатив. Штатив помещен в литой силуминовый кожух. Кабель, соединяющий генератор со штативом, экранирован. Это на несколько порядков снизило уровень радиопомех, даваемых генератором. Кроме того, кожух обеспечивает защиту оператора от ультрафиолетового свечения дуги и искры, звукоизоляцию, блокировку напряжения на электродах и вытяжную вентиляцию.

Сравнение искровых режимов этого генератора с генератором высоковольтной искры ИГ-2 показало, что «жесткость» возбуждения спектров для этих генераторов, определенная по относительной интенсивности линий Cu I, Cu II, Cu III, одинакова. В генераторе с электронным управлением несколько ослаблен относительный уровень фона, в два раза больше общая интенсивность спектра и можно получить плавный переход «жесткости» возбуждения от искры до дуги.




Принципиально-монтажная схема низковольтного генератора дуги и искры с электронным управлением

Результаты электрических и спектральных испытаний показали, что генератор с электронным управлением обеспечивает более высокую воспроизводимость анализа, чем генераторы ДГ-1 и ИГ-2.

---

Г. А. СОБОЛЕВА

# ИССЛЕДОВАНИЕ ИСКРОВЫХ РЕЖИМОВ ГЕНЕРАТОРА ДГ-1

Настоящая работа посвящена исследованию характера возбуждения в искровых режимах генератора ДГ-1 и определению величины энергии, выделяющейся в разрядном промежутке и на электродах.

1. Изменяя параметры основного разрядного контура ($L \approx (5 \div 180)$ μH, $C = (15 \div 130)$ μF), можно осуществить как интенсивное свечение дуговых линий, так и возбуждение искровых линий, принадлежащих в различной степени ионизованным атомам.

По появлению линий Cu III, Cd III, Al III, Fe III, O II, N II, C III $\lambda = 2296{,}89$ Å и др., можно установить, что при наиболее жестких режимах в разрядном промежутке реализуются условия, позволяющие наблюдать спектральные линии с энергией верхнего энергетического уровня порядка $45 \div 50$ eV.

2. Режимы генератора характеризовались относительными интенсивностями линий с разными потенциалами возбуждения (до $\Delta E \approx 30$ eV).

Параллельно осциллографическим методом измерялись: длительность разрядов, амплитудные значения разрядного тока, плотность тока.

Оптическим методом по интенсивностям линий Fe II с известными вероятностями переходов [1] была измерена также «температура возбуждения».

## Характеристика некоторых режимов генератора

а) Значительное изменение относительной интенсивности спектральных линий наблюдается при увеличении индуктивности основного разрядного контура с 5 до 180 μH. Интенсивность линий с высокими потенциалами возбуждения уменьшается, что соответствует падению плотности разрядного тока.

При $C = 51$ μF плотность тока уменьшается с $80 \cdot 10^4$ А см$^{-2}$ при $L = 5$ μH до $7 \cdot 10^4$ А см$^{-2}$ при $L = 50$ μH; «температура возбуждения» соответственно уменьшается примерно на 1200° K.

Амплитудное значение силы разрядного тока при $C = 51$ μF изменяется с $I_0 = 660$ А при $L = 5$ μH (длительность разряда $\tau = 0{,}6 \cdot 10^{-4}$ сек) до $I_0 \approx 100$ А при $L = 180$ μH ($\tau = 3 \cdot 10^{-4}$ сек).

б) При $L = 50$ μH изменение $C$ с 15 до 100 μF приводит к уменьшению плотности тока с $30 \cdot 10^4$ А см$^{-2}$ до $4 \cdot 10^4$ А см$^{-2}$; «температура возбуждения» при этом уменьшается соответственно с 7800 до 6800° K.

Длительность разряда меняется пропорционально $\sqrt{C}$ от $\sim 1 \cdot 10^{-4}$ сек до $3 \cdot 10^{-4}$ сек.

в) При $L = 5$ μH при изменении $C$ с 15 μF до 100 μF «температура возбуждения» меняется в пределах от 9000 до 7800° K; $I_{0\,max} = 670$ А при $C = 60$ μF; длительность разряда растет от $2{,}5 \cdot 10^{-5}$ сек при $C = 15$ μF до $8 \cdot 10^{-5}$ сек при $C = 100$ μF также пропорционально $\sqrt{C}$.

3. Для характеристики энергии, выделяющейся в разрядном промежутке и на электродах в различных режимах генератора, эти величины были измерены калориметрическим способом. Кроме того, величина энергии, выделяющейся в промежутке, вычислялась по осциллограммам разрядного тока и напряжения на электродах.

При $L = \text{const}$ количество энергии, выделяющейся в промежутке за один разряд, растет при увеличении емкости.

В таблице даны отношения $\frac{Q_п}{Q_C}$ и $\frac{Q_{эл}}{Q_п}$ (где $Q_C$ — энергия, запасенная конденсатором, $Q_п$ — энергия, выделяющаяся в аналитическом промежутке за один разряд, $Q_{эл}$ — энергия, идущая на нагрев обоих электродов за один разряд) в процентах по отношению к дуге между медными электродами при $L = 50$ μH. При изменении индуктивности с 50 до 180 μH

(при $C = 50\ \mu F$) $Q_п$ остается практически постоянным и равным 0,57—0,6 J, что составляет 38% от энергии конденсатора $Q_C$; $\frac{Q_{эл}}{Q_п}$ растет соответственно с 58 до 84% за счет увеличения длительности разряда.

Эти же величины были измерены в дуговом режиме генератора.

При искровом промежутке высокочастотного контура $d = 0{,}5$ мм с увеличением силы тока с 2 до 8 A $Q_п$ увеличивается с 0,74 до 3,6 J; при этом отношение $\frac{Q_{эл}}{Q_п}$ остается постоянным и равным в среднем 75%.

4. Измерение энергии, идущей на нагрев электродов, было произведено для электродов, изготовленных из Cu, Zn, Cd, Al, Fe, Ti, Ni, угля при $L = 57\ \mu H$, $C = 30\ \mu F$.

Энергия, идущая на нагрев электродов, определяется характером разряда— энергией разряда и длительностью импульса тока. Энергия разряда несколько различна для металлов с различными физико-химическими свойствами и определяется тем напряжением, которое необходимо для поддержания механизма разряда данной силы тока. Влияние физико-химических свойств выражается во влиянии этих свойств на напряжение горения разряда. По напряжению горения металлы располагаются в некоторый ряд: Cd, Zn, Cu, Fe, Ni, W, Ti, Al, причем напряжение горения в этом ряду увеличивается от Cd к Al.

**Влияние емкости разрядного конденсатора на распределение энергии**

| $C, \mu F$ | $\frac{Q_п}{Q_C}$, % | $\frac{Q_{эл}}{Q_п}$, % |
|---|---|---|
| 15 | 28 | 55 |
| 43 | 35 | 60 |
| 59 | 40 | 62 |
| 99 | 45 | 78 |
| 129 | 68 | 88 |

Непосредственное влияние теплопроводности состоит в том, что металлы с меньшей теплопроводностью разогреваются сильнее в месте действия разряда. Все процессы на их поверхности протекают более интенсивно. Например, на железных электродах имеет место более интенсивное образование шлаков по сравнению с медными электродами.

В заключение автор выражает благодарность В. К. Прокофьеву, руководившему данной работой.

Ленинградский институт
точной механики и оптики

Цитированная литература

1. Соболев Н. Н., ЖЭТФ, 13, 5, 131 (1943).

---

О. П. БОЧКОВА и Е. Я. ШРЕЙДЕР

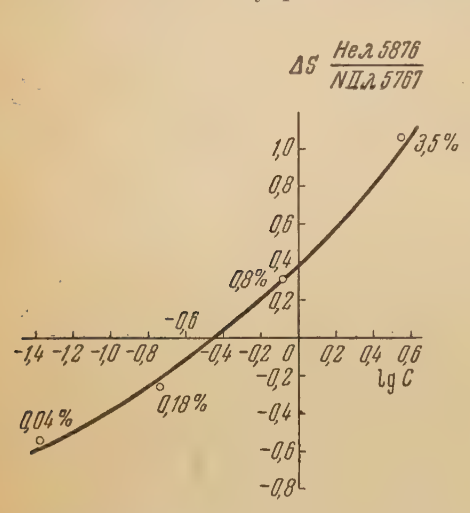
## ПРИМЕНЕНИЕ ИМПУЛЬСНОГО РАЗРЯДА ДЛЯ СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА СМЕСЕЙ ГАЗОВ

В положительном столбе газового разряда из двух компонентов газовой смеси практически светится только компонент с более низким потенциалом ионизации. Для возбуждения трудно возбудимого компонента необходимо создание особых условий разряда. В качестве источника света для этого может быть использован полый катод и узкий капилляр кварцевой разрядной трубки, питаемой от высокочастотного генератора. Применение этих источников позволило определить десятые доли процента трудновозбудимого компонента в смеси газов [1].

С целью повышения чувствительности анализа и упрощения методики в настоящей работе был применен импульсный источник света [2]. Бата-

рея конденсаторов емкостью 2÷70 μF заряжалась через большое сопротивление от высоковольтного выпрямителя (1,5÷3 kV) и разряжалась через разрядную трубку с цилиндрическими никелевыми электродами. Диаметр узкой части, соединяющей электроды, составлял 10—15 мм. Давление и форма разрядной трубки обеспечивали отсутствие пробоя без дополнительного поджига, осуществляемого аппаратом Тесла.

При использовании импульсного разряда благодаря кратковременности вспышки внутренние электроды не поглощают и практически не выделяют газ, т. е. не влияют на состав смеси. При соответствующем выборе емкости в спектре смеси двух газов с сильно отличающимися потенциалами ионизации появляются дуговые линии компонента с более высоким потенциалом ионизации и искровые линии компонента с меньшим потенциалом ионизации. Исследования производились нами в смесях гелий—аргон, гелий—азот, неон—воздух. Для смеси гелий—азот по аналитической паре He 5876 — N II 5767 Å была построена градуировочная кривая (см. рисунок) в интервале концентраций гелия 0,04÷3,5%.




Градуировочная кривая для определения малых концентраций гелия в азоте

Условия съемки: $C=12$ μF, $U = 3$ kV, $P = 8$ мм рт. ст. По градуировочной кривой проверялась воспроизводимость анализа как среднее из 60 измерений. Вероятная ошибка отдельного определения составляла 5 %.

Аналогичные градуировочные кривые были получены для смесей гелий—аргон и неон—воздух. Для повышения чувствительности определения содержания гелия в аргоне необходимо было увеличить энергию разряда путем увеличения емкости напряжения пробоя разрядной трубки. Этого мы достигали, включая последовательно с разрядной трубкой искровой промежуток.

Для смеси неон—воздух чувствительность определения содержания неона в воздухе (по линии 6402 Å), независимо от величины давления и емкости, не превышала 0,2 %. Чувствительность этого определения повышается примерно в 10 раз, если фотографировать во время импульса свечение внутри электрода.

Из развертки импульсного разряда [3] видно, что максимумы излучения дуговых и искровых линий не совпадают. Это доказывает, что съемка в разные по времени стадии вспышки должна привести к повышению чувствительности анализа. Для создания лучшей воспроизводимости результатов искровой промежуток может быть с успехом заменен тиратроном.

Физический институт
Ленинградского гос. университета
им. А. А. Жданова

**Цитированная литература**

1. Фриш С. Э., Шрейдер Е. Я., Изв. АН СССР, Серия физич., 13, 465 (1949); Фриш С. Э., Вестник ЛГУ, 6, 26 (1950).
2. Laporte, M. et m-lle Pierrejean, Journ. de Phys. et Rad., 7, 6, 248 (1931).
3. Вульфсон К. С., Изв. АН СССР, Серия физич., 9, 3, 239 (1945).

Н. С. СВЕНТИЦКИЙ и К. И. ТАГАНОВ

# ВОЗБУЖДЕНИЕ СПЕКТРОВ ЭЛЕКТРИЧЕСКИМ РАЗРЯДОМ В ЖИДКОЙ СРЕДЕ*

Электрический разряд в жидкой среде, кроме известного применения его в качестве излучателя сплошного спектра, может служить источником света для эмиссионного спектрального анализа. Применение такого способа возбуждения спектра целесообразно в ряде случаев, к которым можно отнести следующие: 1) наблюдение спектра протекающей жидкости без отбора пробы, 2) анализа деталей подводных сооружений, 3) изоляция разрядного облака от внешней среды, 4) локализация воздействия разряда на электродах, 5) исследование процессов электроискровой обработки в жидкости.

Наблюдения излучения разряда в жидкости показали, что изменение электрических параметров разрядного контура значительно меняет характер спектра излучения. В частности, в низковольтном импульсном разряде можно подавить излучение сплошного спектра и получить благоприятные условия для наблюдения линейчатого спектра и проведения эмиссионного спектрального анализа.

Кривые обжига для определения содержания цинка в латуни при разряде в воздухе и при разряде в четыреххлористом углероде имеют в своих начальных участках противоположный ход, что обусловлено различиями в процессах окисления. Заметно также уменьшение влияния «третьих» составляющих при разряде в жидкости. Например, для двух образцов латуни, содержащих 15% цинка каждый, но отличающихся тем, что в одном имеется 5% свинца, а в другом 5% кремния, различие в логарифмах относительных интенсивностей линий ZnI 4680 и Cu I 4651 Å составляло: при разряде в воздухе 0,56, в гексане 0,14, в четыреххлористом углероде 0,10 (во всех случаях линия Zn более интенсивна в образце, содержащем 5% кремния). Таким образом влияние Si на интенсивность линии Zn, столь значительное при разряде в воздухе, уменьшается при разряде в жидкости.

Относительная интенсивность линий Cu II 4556 и Cu I 4587 Å при переходе от разряда в воздухе к разряду в четыреххлористом углероде увеличивается в 4,4 раза, что может служить указанием на увеличение температуры возбуждения разряда в среде $CCl_4$.

При возбуждении спектра в среде четыреххлористого углерода или гексана можно обнаруживать газы, содержащиеся в электродах, например водород и азот.

Резкие неоднородности температуры и плотности паров в разряде под слоем жидкости создают благоприятные условия для самообращения спектральных линий, что позволяет наглядно демонстрировать это явление и может служить удобным экспериментальным средством для характеристики отдельных линий. Например, в видимой области спектра импульсного разряда от железных электродов в воде можно наблюдать свыше 60 полностью обращенных линий железа, соответствующих наиболее низким уровням.

---

* В выполнении экспериментов принимали участие М. Г. Мальцев и В. Н. Филимонов.

Ф. А. КОРОЛЕВ

# НОВЫЕ МЕТОДЫ ПРИМЕНЕНИЯ МУЛЬТИПЛЕКС-ЭТАЛОНА ДЛЯ СПЕКТРОСКОПИИ ВЫСОКОЙ РАЗРЕШАЮЩЕЙ СИЛЫ [1]

Распределение интенсивности $I$ у сложных эталонов, получивших название мультиплекс-эталонов и применяемых для спектроскопических целей, когда мультиплекс съюстирован, дается выражением:

$$I = \frac{\pi p^2 B \vartheta^2 \vartheta'^2}{\left\{(1-R)^2 + 4R\sin^2\frac{\Phi}{2}\right\}\left\{(1-R')^2 + 4R'\sin^2\frac{\Phi'}{2}\right\}}, \tag{1}$$

где $p$ — радиус отверстия мультиплекс-эталона, $B$ — яркость источника света с учетом всех потерь в оптической системе, за исключением потерь в зеркалах и разделительных слоях мультиплекс-эталона, $R$ и $R'$ — коэффициенты отражения зеркал первого и второго компонентов эталона, $\vartheta$ и $\vartheta'$ — коэффициенты пропускания зеркал этих компонентов, $\Phi$ и $\Phi'$ — разности фаз двух последовательных лучей соответственно для первого и второго компонентов эталона, причем $\Phi = \frac{4\pi h}{\lambda}\cos\psi + \delta_1 + \delta_2$, $\Phi' = \frac{4\pi h'}{\lambda}\cos\psi + \delta_1' + \delta_2'$, $h$ и $h'$ — толщины компонентов эталона, $\delta_1$, $\delta_2$ и $\delta_1'$, $\delta_2'$ — скачки фаз на зеркалах первого и второго компонентов, $\lambda$ — длина световой волны, $\psi$ — угол наблюдения.

Интенсивность в максимуме равна:

$$I_m = \frac{\pi p^2 B \vartheta^2 \vartheta'^2}{(1-R)^2(1-R')^2}. \tag{2}$$

Угловая дисперсия мультиплекс-эталона такова же, как и у обычного эталона. Предел разрешения в случае эталонов с сильно разнящимися толщинами компонентов практически равен пределу разрешения толстого компонента эталона, а область дисперсии равна таковой для тонкого компонента.

В случае эталонов с компонентами одинаковой толщины предел разрешения мультиплекс-эталона равен 0,64 предела разрешения одного из компонентов эталона, а фактор контрастности $C$ равен:

$$C = \left(\frac{1+R}{1-R}\right)^4. \tag{3}$$

Благодаря этому мультиплекс-эталон с равными толщинами компонентов очень выгоден для разрешения линий неравной интенсивности. Особенно интересно применение мультиплекс-эталонов с компонентами почти одинаковой толщины.

В этом случае область дисперсии возрастает в $m = h/\Delta h$ раз, где $\Delta h$ — разница в толщинах компонентов эталона, $h$ — толщина одного из компонентов эталона. Равным образом предел разрешения мультиплекс-эталона уменьшается (а разрешающая сила увеличивается) в 0,64 раза по сравнению с соответствующими значениями для компонентов. Вследствие этого такой мультиплекс-эталон соединяет в себе преимущества, которые имеются у мультиплекс-эталонов с сильно разнящимися толщинами компонентов и эталонов с одинаковыми толщинами компонентов.

Как было показано ранее [2], мультиплекс-эталон может быть осуществлен и при некратном отношении толщин, что крайне упрощает его осуществление. Учитывая изложенное выше, а также имея в виду применение диэлектрических зеркал, надо предполагать, что сложные эта-

ны удастся применять в весьма большом диапазоне отношения интен-
вностей спектральных линий и получать пределы разрешения, равные
и даже меньшие естественной ширины спектральных линий, при со-
ранении большой области дисперсии.

Физический факультет
Московского гос. университета
им. М. В. Ломоносова

Цитированная литература

Королев Ф. А., Спектроскопия высокой разрешающей силы,—ГИТТЛ, М. – Л., 1953.
Королев Ф. А., Вестник МГУ, 3, 105 (1953).

---

Ф. А. КОРОЛЕВ и В. В. СУХАНОВСКИЙ

## ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ЗЕРКАЛА И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ ДЛЯ ЭТАЛОНА ФАБРИ—ПЕРО

Создание диэлектричеких зеркал, практически не дающих поглоще-
ия в значительной части спектра, сделало возможным существенное
лучшение оптических качеств эталона Фабри—Перо.

Теоретическое рассмотрение вопроса об отражении плоского фронта
етовой волны от многослойных двухкомпонентных диэлектрических
крытий из $2m+1$ прозрачных и изотропных пленок и проверка ре-
льтатов работы К. Фро [1] в той же области привели нас к созда-
ю теории, свободной от ошибок этого автора, а также от налагаемых
условий на порядок нанесения диэлектрических слоев и величины
эффициентов преломления диэлектриков, образующих покрытия ($n_1$ и
), подложки ($n$) и окружающей среды ($n_0$), теории, удовлетворитель-
согласующейся с опытом.

Согласно этой теории пропускание $T$ диэлектрического покрытия
$2m+1$ слоев равной оптической толщины ($n_1 d_1 = n_2 d_2 = a$) равно:

$$T = \frac{n_0}{n} \cdot \frac{1}{C^2\left[(a_2^2 - a_1^2)\sin^2\delta + a_1^2\right] + S^2 g_1 + CS g_2},$$

е

$$g_1 = \frac{1}{b_1^2 \operatorname{tg}^2\delta - 1}\left[(a_2^2 - a_1^2)\, b_2^2 \cos^2\delta + \frac{a_3^2 b_1^2}{\cos^2\delta} + 2a_2 a_3 b_1 b_2 + a_1^2 b_2^2\right],$$

$$g_2 = \frac{1}{\sqrt{b_1^2 \operatorname{tg}^2\delta - 1}}\left[(a_2^2 - a_1^2)\, b_2 \,|\sin 2\delta| + 2a_2 a_3 b_1 b_2 \,|\operatorname{tg}\delta|\right],$$

$$a_1 = \frac{n + n_0}{2n}, \quad a_2 = \frac{n n_0 + n_1^2}{2n n_1}, \quad a_3 = \frac{n n_0 - n_1^2}{2n n_1},$$

$$b_1 = \frac{n_1 - n_2}{2\sqrt{n_1 n_2}}, \quad b_2 = \frac{n_1 + n_2}{2\sqrt{n_1 n_2}}, \quad \delta = \frac{2\pi}{\lambda} a,$$

ичем

$$\left.\begin{aligned} C &= (-1)^m \cos m\varphi \\ S &= (-1)^{m+1}\, i \sin m\varphi \\ \varphi &= \operatorname{arc\,tg} \frac{\sqrt{1 - z_{11}^2}}{-z_{11}} \end{aligned}\right\} \text{ при } |z_{11}| < 1$$

и

$$\left.\begin{aligned} C &= (-1)^m \operatorname{ch} m\Phi \\ S &= (-1)^{m+1} \operatorname{sh} m\Phi \\ \Phi &= \operatorname{arg\,th} \frac{\sqrt{z_{11}^2 - 1}}{-z_{11}} \end{aligned}\right\} \text{при } |z_{11}| > 1,$$

а

$$z_{11} = 1 - \frac{(n_1 + n_2)^2}{2n_1 n_2} \sin^2 \delta.$$

На основе этой формулы был произведен теоретический анализ оптических свойств различного рода двухкомпонентных многослойных диэлектрических покрытий, показавший, что наиболее удобными для зеркал эталона Фабри—Перо являются 1/4-волновые ($a = \lambda/4$) многослойные диэлектрические покрытия.

Такого рода зеркала с количеством слоев 3, 5, 7, 9 и 11 были получены нами для различных областей спектра методом испарения в вакууме на стеклянную конденсирующую подложку сульфида цинка (ZnS) с показателем преломления $n_1 = 2{,}3$ и криолита ($AlF_3.3NaF$) с показателем преломления $n_2 = 1{,}35$. Семислойные диэлектрические зеркала с оптической толщиной каждого из слоев $a = 1450$ Å, обладавшие на длине волны $\lambda = 5461$ Å коэффициентом отражения $R = 0{,}94$ и коэффициентом пропускания $T = 0{,}06$, были использованы в качестве покрытий эталона Фабри—Перо, при помощи которого промерялась сверхтонкая структура зеленой линии ртути $\lambda = 5461$ Å. Подвергнутый испытанию эталон сравнивался с аналогичным прибором с серебряными заркалами, характеризовавшимися на $\lambda = 5461$ Å значениями $R = 0{,}92$ и $T = 0{,}04$. Сравнение показало, что эталон с диэлектрическими зеркалами примерно в 4 раза превосходит по светосиле эталон с серебряными покрытиями, почти в 2 раза — по контрастности и приблизительно на 35% — по разрешающей силе. Особенно отчетливо эти преимущества выступают на микрофотограмме сравнения, где при вдвое меньшей экспозиции у эталона с диэлектрическими зеркалами почернения значительно больше, чем у эталона с серебряными зеркалами, причем последний разрешает лишь шесть компонент зеленой линии, в то время как первый — не менее семи.

Из изложенного очевидны большие преимущества эталона с 1/4-волновыми многослойными диэлектрическими зеркалами по всем основным показателям — светосиле, контрастности и разрешающей способности. Благодаря этому эталон Фабри—Перо с диэлектрическими зеркалами позволяет значительно расширить экспериментальные возможности спектроскопии высокого разрешения.

Физический факультет
Московского гос. университета
им. М. В. Ломоносова

**Цитированная литература**

1. Frau K., Revue d'Optique, 31, *4*, 161 (1952).

А. И. РЫСКИН

# СПЕКТРОГРАФ БОЛЬШОЙ ДИСПЕРСИИ И РАЗРЕШАЮЩЕЙ СИЛЫ

Трехпризменный спектрограф со стеклянной оптикой (ИСП-67) является универсальным прибором. Он имеет четыре камеры с фокусными расстояниями $f_1 = 180$, $f_2 = 500$ (работают с коллиматором $f' = 400$), $f_3 = 1500$ (работает с коллиматором $f'' = 1000$) и автоколлимационную камеру $f_4 = 3000$ мм. Камеры $f_3 = 1500$ и $f_4 = 3000$ мм предназначаются для тонких спектроскопических исследований; малые светосильные камеры служат для работ по люминесценции, фотохимии, комбинационному рассеянию.




Рис. 1. Схема оптической части трехпризменного спектрографа со стеклянной оптикой (ИСП-67) : $S_1$ и $S_2$ — щели, $O_1$, $O_2$ и $O'_2$ — объективы, $R_1$, $R_2$, $R_3$ и $R_4$ — зеркала, $P$ — диспергирующая система

На рис. 1 представлена схема оптики прибора (оптические детали $O_1$, $R_1$ и $R_2$, участвующие только в прямом ходе, изображены пунктиром). При автоколлимационном ходе свет от щели $S_2$ попадает на поворотное зеркало $R_4$, далее на объектив $O'_2$ $O_2$, диспергирующую систему $P$ из трех призм (база каждой призмы 150 мм, высота 95 мм, преломляющий угол 63°) и автоколлимационное зеркало $R_3$.

Вывод на середину фотопластинки лучей различных длин волн осуществляется поворотом призм и зеркала $R_3$, которое вращается совместно с призмами. При переходе от автоколлимационного хода к прямому автоколлимационное зеркало $R_3$ выводится из хода лучей.




Рис. 2. Сделанная на микрофотометре МФ-4 регистрограмма линии ртути 4046 Å, сфотографированной на спектрографе ИСП-67. Видна хорошо разрешенная сверхтонкая структура линии. Цифры на кривой обозначают смещение побочных максимумов от главного максимума (обозначен цифрой 0) в долях Å

Автоколлимационная камера имеет светосилу 1 : 30. Теоретическая разрешающая сила ее для $\lambda = 4046$ Å — 280 000, дисперсия — 0,88 Å мм$^{-1}$.

Разрешающая сила спектрографа с этой камерой намного выше, чем разрешающая сила всех других спектрографов, выпускаемых нашей промышленностью. Она позволяет, например, разрешать сверхтонкую структуру линий ртути.

В качестве примера на рис. 2 представлена сделанная на микрофотометре МФ-4 регистрограмма линии ртути 4046 Å, сфотографированной на спектрографе ИСП-67 с этой камерой. Как видно из рисунка, сверхтонкая структура этой линии полностью разрешена, несмотря на большую разницу в интенсивностях отдельных компонент.

Автоколлимационная камера прибора полностью автоматизирована, т. е. при переходе от одной области спектра к другой вращаются призмы, происходит поворот кассетной части и фокусировка объектива на плоскость фотопластинки. Ахроматизация объектива $O_2$, наряду с применением полевой линзы $O'_2$ вблизи фокальной плоскости, позволила получить практически плоский спектр на пластинке длиной 18 см.

Объектив дает два блика, из которых один фокусируется в плоскости фотопластинки и гасится диафрагмой, а другой попадает на точечную диафрагму, установленную в трубе, которая соединяет кассетную и призменную части прибора. Для полного использования разрешающей силы спектрографа с автоколлимационной камерой помещение, в котором установлен прибор, должно быть хорошо термостатировано.

Камера $f_3$ = 1500 мм имеет светосилу 1 : 15. Теоретическая разрешающая сила ее для $\lambda$ = 4046 Å равна 140 000, линейная дисперсия 3,5 Å мм$^{-1}$. По своей светосиле и разрешающей способности эта камера превосходит автоколлимационную камеру $f$ = 1300 мм спектрографа ИСП-51, но уступает последней в дисперсии. Малая диффракционная ширина спектральных линий требует применения мелкозернистых эмульсий при работе с этой камерой.

Камеры $f_2$ = 500 и $f_1$ = 180 мм имеют светосилу соответственно 1 : … и 1 : 2 и линейную дисперсию в области $f$ = 4861 Å 28 и 70 Å мм$^{-1}$. Как в отношении светосилы, так и в отношении дисперсии и разрешения они превосходят камеры $f$ = 270 и 120 мм спектрографа ИСП-51.

---

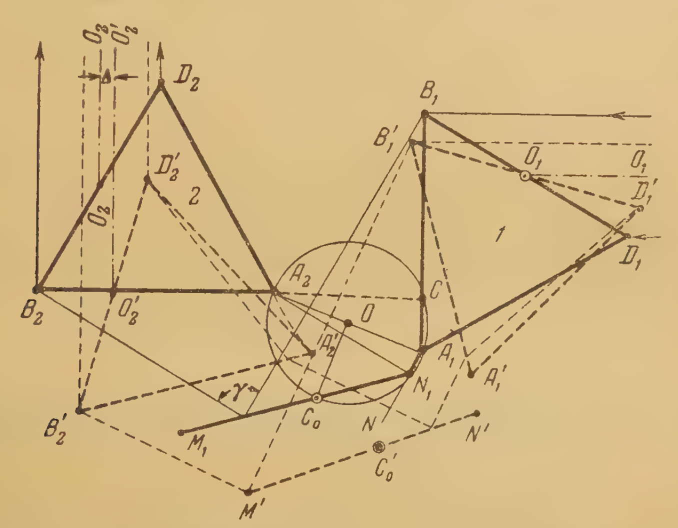
Б. А. ШАПОЧКИН

## ДВУХПРИЗМЕННАЯ ДИСПЕРГИРУЮЩАЯ СИСТЕМА С ПРОМЕЖУТОЧНЫМ ЗЕРКАЛОМ

Известно, что вывод отдельных призм диспергирующей системы из минимума угла отклонения приводит к значительному увеличению угловой, а следовательно, и линейной дисперсии [1]. Это позволяет: 1) получить возрастание реальной разрешающей способности для спектрографов; 2) в спектроскопах достигнуть увеличения разрешающей способности для широких щелей, а также получить при увеличении линейной дисперсии спектр большей яркости, чем при увеличении фокуса камеры или применении окуляра большей кратности [2]; 3) наиболее полно использовать диспергирующие свойства призм на предельных углах падающих или выходящих из них лучей в широкой области спектра.

Недостатками, ограничивающими на практике рациональный диапазон углов вывода призм из минимума, являются: ухудшение качества спектра вследствие усиления влияния неоднородностей материала и аберрационных ошибок, увеличение световых потерь на отражение, а также возрастание кривизны спектральных линий.

Отдельные случаи использования призменных систем вне минимума [3, 4] обычно ограничиваются фиксированным положением призм. Осуществление диспергирующей системы, позволяющей варьировать положением призм и тем самым получать переменную дисперсию (при сохранении постоянным угла отклонения системы), может расширить технические возможности спектральных приборов и сделать их более универсальными.




Двухпризменная диспергирующая система с промежуточным зеркалом: *1* и *2* — призмы, $M_1N_1$ — промежуточное зеркало, $C_0$ — ось вращения зеркала для перехода от одной длины волны к другой, $O_1$ — ось вращения всей системы для вывода призм из минимума. Сплошными линиями указано начальное положение элементов системы, пунктирными линиями — положение элементов системы после поворота вокруг оси $O_1$

Призменной диспергирующей системой, обладающей этими достоинствами, может служить система из двух одинаковых призм *1* и *2*, с промежуточным зеркалом $M_1N_1$ [5] (см. рисунок, сплошные линии). Для перехода от одной длины волны к другой достаточно лишь повернуть зеркало $M_1N_1$ вокруг оси, проходящей через точку $C_0$, оставив призмы неподвижными. Точка $C_0$ выбирается так, что она делит пополам дугу $A_1N_1A_2$ окружности, проведенной через точки $A_1$, $A_2$ и $C$ (точка $C$ образована пересечением продолжения грани $B_2A_2$ призмы *2* с рабочей гранью $B_1A_1$ призмы *1*).

Отклонение луча всей системой определяется углом $\gamma$ при зеркале $M_1N_1$ и сохраняется постоянным для лучей различных длин волн на том основании, что отклонения, вносимые призмами, равны и взаимно компенсируются. Угол $\gamma$ зависит лишь от взаимной ориентации обеих призм и равен углу между их соответствующими гранями (например основаниями).

Осуществить вывод призм из минимума (при сохранении их взаимной ориентации) можно различными способами. Укажем на следующие два варианта: а) поворотом призм на одинаковые углы вокруг осей, проходящих через соответствующие ребра призм $A_1$ и $A_2$; б) поворотом всей системы вокруг одной общей оси (например $O_1$; положение после поворота показано на рисунке пунктиром). Следует учитывать, что вывод призм из минимума влечет за собой некоторое смещение спектра. Рассматриваемая система позволяет также работать и в минимуме угла отклонения, — для этого необходимо, чтобы угловые скорости вращения призм и зеркала относились как 1 : 2.

На базе рассмотренной двухпризменной системы с промежуточным зеркалом может быть построена четырехпризменная диспергирующая система с удобным в конструктивном и эксплуатационном отношении углом отклонения около 180°. Уменьшить виньетирование внутри диспергирующей системы для внеосевых лучей можно соответствующим рациональным выбором взаимного расположения призм.

С одним вариантом двухпризменной системы с промежуточным зеркалом нами были проделаны эксперименты на монохроматоре УМ-2, которые подтвердили рациональность ее практического использования.

Московское
высшее техническое училище
им. Баумана

**Цитированная литература**

1. Малышев В. И., Изв. АН СССР, Серия физич., 14, *6*, 746 (1950).
2. Шустер А., Введение в теоретическую оптику, стр. 158.—ОНТИ, М.—Л., 1935.
3. Чулановский В. М., Введение в молекулярный спектральный анализ, стр. 300.—ГТТИ, М.—Л., 1950.
4. Барышанская Ф. С., Изв. АН СССР, Серия физич., 9, *6*, 657 (1945).
5. Makishima S. a. oth., JOSA, 41, *4*, 249 (1951).

---

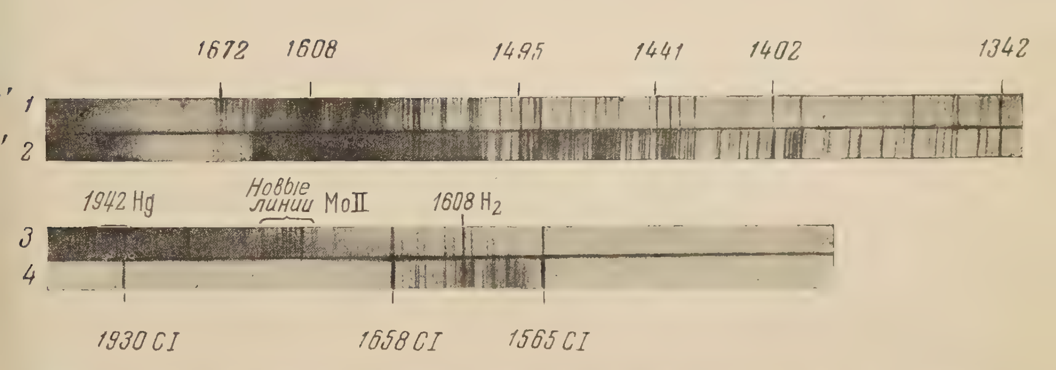
**А. В. ЯКОВЛЕВА, И. И. ГРОМОВА и И. Р. ПРОТАС**

## ВАКУУМНЫЙ ФЛЮОРИТОВЫЙ СПЕКТРОГРАФ, ФОТОГРАФИЧЕСКИЙ МАТЕРИАЛ ДЛЯ НЕГО И НЕКОТОРЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

Оптика спектрографа состоит из флюоритовой призмы с преломляющим углом 60°, высотой 20 мм, и двух простых флюоритовых линз ф 17 и 22 мм. Для улучшения разрешающей способности прибора одна из поверхностей у линз сделана параболической, что значительно уменьшает сферическую аберрацию линз. Светосила прибора 1 : 10 для длины волны $\lambda = 1600$ Å. В приборе под вакуумом можно перемещать диафрагму на щели, кассету и изменять ширину щели в пределах 0,01÷0,36 мм. Спектрограф имеет две кассеты — плоскую и вогнутую. Вся рабочая область прибора 1300÷2100 Å получается хорошо в фокусе только на вогнутой кассете. На рисунке (см. вклейку V, стр. 84) приведены образцы спектрограмм: 1) высоковольтный разряд в водороде, сфотографированный на панхроматической пленке, 2) тот же разряд, сфотографированный на разработанном нами эмульсионном слое (см. ниже), 3) и 4) спектры разрядов в полом катоде из молибдена в атмосфере аргона с примесью водорода и в атмосфере гелия с примесью водорода.

Разряд в полом катоде из различных металлов (Mo, Ni, Fe, Zn, C и C) использовался нами как источник света для вакуумной области. В разряде в гелии линий металла получается мало, что объясняется тем, что в гелии хуже идет катодное распыление и в разряде получается меньшее количество атомов металла. Наоборот, в аргоне линий металла получается много. В спектре разряда с молибденовым катодом особенно выделяется группа линий у 1750 Å, которая в имеющихся списках линий молибдена отсутствует. Список этих линий дан в табл. 1.

Полученных данных недостаточно, чтобы провести классификацию этих линий, но, повидимому, их следует приписать Mo II. Видеть их можно на спектрограмме *4* рисунка.




Спектрограммы, полученные на вакуумном флюоритовом спектрографе: *1* — высоковольтного разряда в водороде, снятого на панхроматической пленке, *2* — того же разряда, снятого на разработанной авторами эмульсии, *3* — спектра разряда в полом катоде из Mo в атмосфере Ar с примесью H, *4* — того же разряда, но в атмосфере He с примесью H

Таблица 1

**Линии молибдена, обнаруженные авторами в спектре разряда в атмосфере аргона с молибденовым катодом**

| № п/п | λ, Å | I | λ, Å по таблицам Кайзера | № п/п | λ, Å | I | λ, Å по таблицам Кайзера |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 1769,60 | 1 | | 12 | 1733,00 | 15 | |
| 2 | 1767,61 | 1 | | 13 | 1732,20 | 25 | |
| 3 | 1754,40 | 10 | 1754,4 | 14 | 1731,11 | 35 | 1731,9 |
| 4 | 1749,85 | 10 | | 15 | 1722,40 | 10 | |
| 5 | 1747,88 | 5 | | 16 | 1721,24 | 1 | |
| 6 | 1746,95 | 7 | 1746,7 | 17 | 1719,89 | 10 | |
| 7 | 1745,66 | 20 | | 18 | 1718,08 | 1 | |
| 8 | 1742,77 | 25 | 1742,2 | 19 | 1704,72 | 5 | |
| 9 | 1741,18 | 25 | | 20 | 1702,90 | 5 | |
| 10 | 1737,49 | 50 | 1737,3 | 21 | 1701,63 | 1 | |
| 11 | 1735,10 | 10 | | 22 | 1699,00 | 1 | |

Для получения спектра какого-либо металла небольшой кусочек это-о металла помещался в катод из более тугоплавкого металла, например олибдена.

Установлено, что спектр молекулярного водорода имеет разное рас-ределение интенсивности в зависимости от материала катода и газа, рисутствующего в трубке. Повидимому, это вызвано ударами II рода ежду молекулой водорода и атомами в одних случаях металла, в других — аза.

Фотографирование спектров производилось на обычную панхромати-ескую или позитивную пленку. Для очувствления применялось транс-орматорное масло. Была определена область его флюоресценции 3100÷4300 Å) и кривая поглощения. Кроме того, ряд снимков был сде-ан на пленке, политой специально разработанной нами фотографиче-кой эмульсией (см. спектрограмму *2* на рисунке).

При разработке нового типа эмульсии было проведено исследование акторов, влияющих на чувствительность эмульсий к вакуумной ультра-иолетовой области спектра. Было установлено, что, применяя современ-ые методы химической сенсибилизации эмульсии к видимой области пектра, можно существенно повысить чувствительность слоя также и вакуумной области спектра. В результате проведенной работы был азработан эмульсионный слой, который, подобно слою Шумана [1], одержит весьма значительные количества галоидного серебра и очень алые количества желатина. Толщина слоя не превышает 2—3 $\mu$.

В табл. 2 сопоставлены числовые значения чувствительности $S$ и ко-ффициента контрастности $\gamma$ для длины волны $\lambda = 1402$ Å, получен-ые для разработанного нами слоя, для слоя, приготовленного по рецеп-у Шумана, и для пластинок «спектральные, тип II», очувствленных аслом. В таблице приведены также данные о разрешающей способности $R$ для $\lambda = 4360$ Å и оптической плотности вуали $D_0$.

Таблица 2

**Сравнение характеристик фотографических эмульсий**

| Тип фотографического материала | $S_{\text{отн}} = \left(\frac{1}{(\text{мин})}\right)_{D_0+0,2}$ | $\gamma$ | $D_0$ | $R$, мм$^{-1}$ |
|---|---|---|---|---|
| пектральные, тип II, очувствленные трансф. маслом | 0,9 | 1,05 | 0,02 | 180 |
| мульсионный слой по Шуману | 1,5 | 0,60 | 0,02 | — |
| азработанный авторами эмульсионный слой | 7,0 | 1,10 | 0,02 | 300 |

Приведенные в табл. 2 данные, а также спектрограммы рисунка отчетливо показывают, что в вакуумной области спектра новый эмульсионный слой значительно чувствительнее применяющихся в настоящее время фотографических материалов, а также превосходит их по разрешающей способности.

Спектрограф сконструирован Г. И. Заводчиковым, В. И. Александровым и Н. И. Куликовской.

В экспериментальной части работы по разработке эмульсий принимали участие струденты-дипломанты ЛИКИ — В. Л. Абриталин, Г. А. Каркешкина и Э. Д. Разумова.

**Цитированная литература**

1. Schumann V., Ann. der Phys., 349 (1901).

---

**С. А. КУЛИКОВ и А. В. ЯКОВЛЕВА**

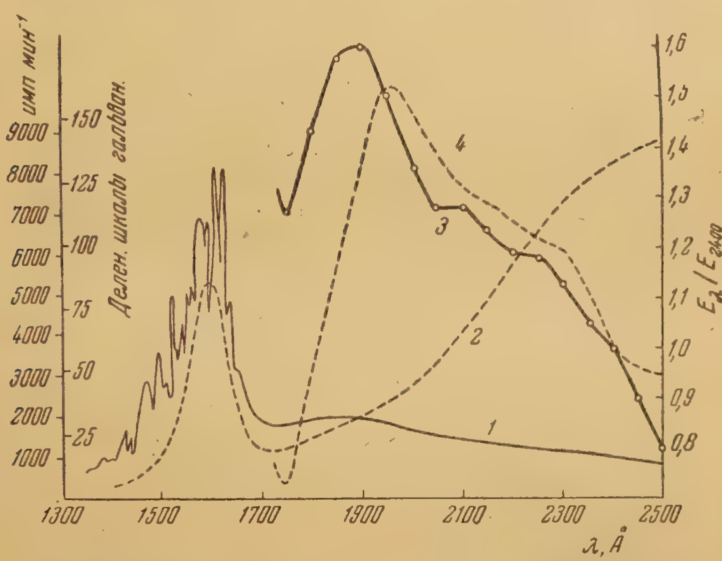
## ФЛЮОРИТОВЫЙ ВАКУУМНЫЙ МОНОХРОМАТОР

Нами построен флюоритовый вакуумный монохроматор с фотоэлектрическим приемником излучения. При помощи дополнительной насадки монохроматор может быть превращен в двойной. В основном приборе и в насадке применена оптическая схема Водсворта, состоящая из призмы с преломляющим углом 60° и алюминированного зеркала. Объективами служат плосковыпуклые флюоритовые линзы диаметром 15 мм, которые перемещаются одновременно с поворотом призмы одной рукояткой. Для области 2500÷1300 Å угол поворота призмы 10°30′, смещение объективов составляет 71 мм. Средняя светосила прибора 1 : 12. Ширина щелей монохроматора устанавливается под вакуумом в пределах 0÷1 мм. Прибор снабжен фланцами с патрубками для герметичного присоединения источника света и приемника. В основание прибора вмонтированы вакуумный кран и газоразрядная трубка для контроля вакуума.

При сдвоении прибора вместо фланца с патрубком против выходной щели основного монохроматора устанавливается на таком же фланце насадка. Для лучшего заполнения объектива второго монохроматора промежуточной щели устанавливается линза-коллектив. Установка по длинам волн одинарного монохроматора и насадки производится раздельно. Градуировка по длинам волн барабана основного монохроматора производилась фотографически по спектру искр между алюминиевыми и цинковыми электродами и многолинейчатому спектру водорода, а барабана насадки — при помощи фотоэлектрического приемника. Одинарный монохроматор дает возможность работать в области 2500÷1350 Å, а двойной — до 1400 Å. Ниже указанных пределов интенсивность излучения очень мала из-за потерь в приборе. Измерения интенсивности излучения на выходных щелях основного и сдвоенного монохроматоров дали возможность определить потери света в насадке, которые составляют у 2500 Å — 50 %, а у 1500 Å — 85 %. Такие же потери приняты и для основного монохроматора.

С монохроматором применены два типа фотоэлектрических приемников: ФЭУ-19 с экраном из салицилового натра и счетчик фотонов с флюоритовым окошком. При работе с фотоумножителем выходная щель герметически закрывается флюоресцирующим экраном, к которому вплотную приставляется торец колбы фотоумножителя. Фототок измеряется гальванометром типа «Мультифлекс» через усилитель постоянного тока, построенный по мостовой схеме на лампе 6Ж1Ж.

Счетчики фотонов изготовлены нами в лаборатории. Анодом для них лужит вольфрамовая нить диаметром 0,1 мм, а катодом — цилиндр диметром 11 мм и высотой 50 мм из оксидированной меди или железа, окрытого окисью молибдена. В цилиндре вырезано отверстие размером × 8 мм и против него к колбе наклеивалось флюоритовое окошко. Счетики наполнены водородом до давления 100 мм; их фотоэлектрический орог примерно у 2600—2700 Å. Плато счетчиков порядка 250 V с наклоом 0,2 % на 1 V.




Спектр водородной лампы, полученный на одинарном монохроматоре со счетчиком фотонов (кривая *1*) и с фотоумножителем (кривая *2*). Распределение интенсивности излучения лампы, полученное с фотоумножителем, представлено кривой *3* и, полученное фотографическим методом, — кривой *4*

На рисунке приведены кривые числа импульсов счетчика фотонов тока ФЭУ для водородной лампы ГОИ в зависимости от длины волны, также кривые относительного излучения этой лампы в области 2500 ÷ 700 Å, полученные на монохроматоре при помощи фотоумножителя с люоресцирующим экраном. С ней сопоставляется кривая, полученная отографически на спектрографе ГОИ ИСП-18, опубликованная ранее 1]. Кривые совпадают до 2000 Å, а дальше наблюдается расхождение, бусловленное тем, что при фотографическом методе невозможно было читывать потери света в приборе.

**Цитированная литература**

Иванова М. К. и Яковлева А. В., Изв. АН СССР, Серия физич., **14**, 561 (1950).

---

**И. И. КОНДИЛЕНКО и М. П. ЛИСИЦА**

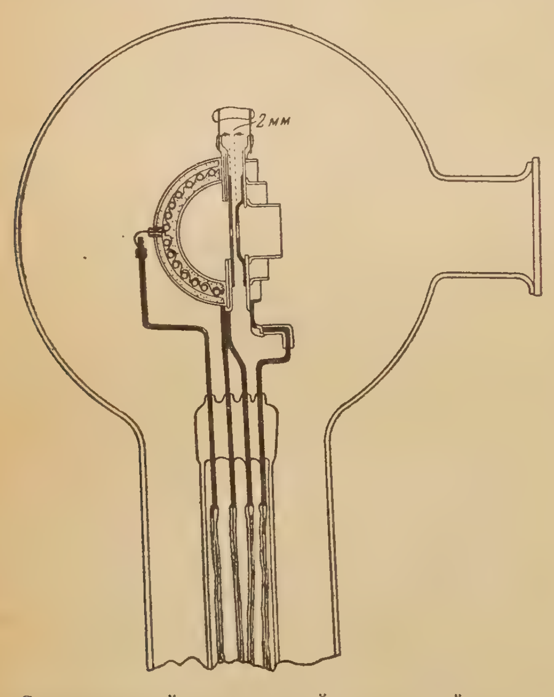
## НОВАЯ ВОДОРОДНАЯ ЛАМПА БОЛЬШОЙ ЯРКОСТИ

Нами разработана новая конструкция водородной лампы большой ркости. Продольный разрез ее представлен на рисунке.

Существенное отличие данного образца от предшествующих разработок ламп того же типа заключается в конструкции катода, представляю-

щего собой металлическую полусферу, на внутреннюю поверхность которой нанесено оксидное покрытие. Такая форма катода обеспечивает значительную эмиссию и позволяет получить большие разрядные токи: при использовании водяного охлаждения можно достичь плотностей тока, значительно превышающих 200 А см$^{-2}$.

Нагревание катода производится при помощи специального подогревателя. Он состоит из двух изоляционных чашечек, между которыми в спиралеобразном углублении помещена молибденовая или вольфрамовая спираль. Ток накала спирали при включении лампы не превышает 2—3 А. После зажигания подогреватель выключается.




Схематический разрез новой водородной лампы большой яркости

Исследования показали, что лампа работает очень стабильно в интервале разрядных токов 2÷17 А (из-за отсутствия водяного охлаждения токи, превышающие 17 А, не применялись). В наших условиях максимальная плотность разрядного тока достигала 240 А см$^{-2}$.

Предельный срок службы лампы не установлен, хотя с полной уверенностью можно сказать, что он не меньше 100 часов. Так, например, при разрядном токе в 7 А лампа работала без перерывов более трех суток, днем и ночью.

В результате исследования зависимости величины разрядного тока от давления водорода установлено, что область наиболее благоприятных давлений сосредоточена в интервале 1,6 ÷4,2 мм. В данном случае выход излучения наиболее высок.

Исследование зависимости интенсивности излучения для различных длин волн от давления показало, что максимального значения интенсивность достигает при давлениях, близких к 2 мм. Учитывая неизбежное жестчение лампы, начальное давление водорода лучше всего взять на несколько миллиметров выше оптимального.

Опыты показали, что распределение энергии по спектру практически не зависит от силы разрядного тока, а интенсивность излучения пропорциональна последнему.

Сконструированная лампа отличается от известных водородных ламп не только конструктивными данными, но и высокими спектральными качествами. Благодаря заметно большей спектральной плотности излучения, ее использование может оказаться особенно эффективным в различных саморегистрирующих установках, предназначенных для ультрафиолетовой области, включая и вакуумную.

Кафедры экспериментальной физики и оптики
Киевского гос. университета
им. Т. Г. Шевченко

Н. В. БУЯНОВ

# СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ШЛАКОВ

В настоящее время имеется довольно большое число методов и приемов о спектральному анализу металлургических шлаков.

Нам представляется, что настало время сделать критический разбор уществующих спектральных методов анализа шлаков, выделить лучшие з них, которые выдержали испытание временем.

## 1. Обзор существующих спектральных методов анализа металлургических шлаков

### Метод просыпки

Этот метод впервые был предложен и применен В. В. Нэдлером в 1936 г. 1]. По этому методу анализируемый порошок предварительно растирается до 80—100 меш и тщательно перемешивается, а затем от него ерется определенная навеска. При помощи специального приспособления эта навеска пробы в течение определенного времени (время экспозиции) просыпается через разряд конденсированной искры или дуги, де она и подвергается испарению.

Метод просыпки был использован И. М. Веселовской для разработки етодики анализа мартеновских шлаков. Эта методика потом была приенена на Магнитогорском металлургическом комбинате (ММК) [2, 3] на Сталинградском заводе «Красный Октябрь». На ММК эта методика ыла несколько изменена и применялась в течение 1943—1945 гг., однао точность анализа была невысокая и на комбинате перешли к другому етоду — брикетированию.

Завод «Красный Октябрь» до сих пор применяет метод просыпки для нализа мартеновских шлаков на окиси кальция и кремния. Получаемая очность невысокая и составляет $\pm 5 \div 10\%_{\text{отн.}}$

В ходе ведения анализа по методу просыпки ряд авторов [4,5] ввел екоторое его усовершенствование, однако этому методу все еще свойтвенен ряд недостатков — влияние минералогического строения пробы, евозможность регулировать время пребывания просыпаемых частиц разряде и др.

### Метод спектральных энергий

Впервые метод спектральных энергий был предложен Славиным 1938 г. [6].

А. К. Русанов в своей работе [5] доказал, что метод спектральных нергий в том виде, в каком он предлагается Славиным, принципиально е может быть применен для количественного спектрального анализа азличных по своему составу руд [7].

В настоящее время метод спектральных энергий используется со слеующими изменениями: 1) в анализируемую пробу порошка вводят элеент сравнения [8], 2) для стабилизации температуры пламени дуги роба разбавляется «спектроскопическим буфером», 3) применяются пециальные приемы, которые предохраняют порошок от выброса из отерстия электрода в процессе горения дуги.

П. Д. Корж использовал метод спектральных энергий для разработки етода анализа мартеновских шлаков на все основные компоненты [9]; днако этот метод не нашел еще применения. Н. И. Матвеев и П. М. Миайлов применили его для анализа кобальта в конверторных шлаках [10]. очность метода, по данным применявших его авторов, колеблется в преелах $\pm 3 \div 10\%$.

Метод спектральных энергий применяется и другими авторами для елей анализа шлаков [11—13], однако он не нашел применения ни на дном из наших заводов черной металлургии.

### Метод движущегося нижнего электрода

Этот метод был впервые применен для анализа шлаков Н. В. Буяновым в 1946 г. [14]. Сущность метода заключается в следующем: от хорошо перемешанной и растертой до 200 меш пробы шлака берется определенная навеска (0,2—0,5 г) и наносится ровным слоем на нижний пластинчатый электрод. После включения дуги нижний электрод равномерно перемещается под неподвижным верхним электродом в течение времени экспонирования. В качестве материала для нижнего электрода обычно используются чистый никель или медь. В ряде случаев, когда имеет место прилипание расплавленного шлака к верхнему электроду, целесообразно брать в качестве верхнего электрода чистый уголь и несколько увеличить дуговой промежуток.

Метод движущегося нижнего электрода нашел особенно широкое применение на двух заводах — Челябинском ферросплавном и Чусовском металлургическом.

На Челябинском ферросплавном заводе этот метод применяется с 1948 г. для анализа:

а) хромистого шлака от производства безуглеродистого феррохрома на все основные компоненты — на окислы кремния, алюминия, кальция, железа, хрома и магния;

б) 75 % ферросилиция — на окислы алюминия, хрома и марганца;

в) ферротитана — на алюминий, медь, титан и кремний.

На Чусовском металлургическом заводе метод применяется с 1950 г. для анализа [15]:

а) доменных шлаков передельных чугунов — на окислы кальция, железа, кремния, алюминия, магния и марганца;

б) доменных шлаков ванадистых чугунов — на окислы кремния, алюминия, железа, марганца, кальция, магния, титана и ванадия;

в) агломератов — на окислы хрома и ванадия.

Точность анализов приведенных выше шлаков успешно конкурирует с химическими методами [14, 16, 17].

### Метод анализа расплавленного шлака

В 1951 г. М. М. Носков, Г. П. Скорняков и Т. П. Чукина предложили новый метод анализа шлаков [18]. Проба шлака сплавляется с порошком буры в отношении 1 : 3; получаемый расплав имеет низкую температуру плавления и в жидком состоянии обладает достаточной проводимостью. При непрерывном подогреве расплава при помощи воздушно-бензиновой горелки удается получить на его поверхности устойчивый разряд. Предложенный метод практически еще мало опробован, поэтому трудно судить о его достоинствах.

### Метод брикетирования

Одним из наиболее распространенных методов спектрального анализа порошкообразных веществ, в том числе и шлаков, является метод брикетирования [2, 19—29].

По этому методу определенная навеска порошкообразного вещества чистого металла или металлических стружек и опилок при помощи специального пресса переводится в твердый и устойчивый брикет. В анализируемый порошок, прежде чем из него изготовить брикет, вводят вещество, которое придает брикету электропроводность и прочность. Кроме того, в порошок добавляется элемент — внутренний стандарт. В дальнейшем анализ таких брикетов аналогичен анализу металлических электродов в конденсированной искре.

Впервые о возможности спектрального анализа шлаков методом брикетирования упоминается в работах за 1941 г. [20, 21]. Во второй из этих работ анализируется кобальтовый шлак, где в качестве обоих элек-

родов применяются брикеты, причем брикет изготовляется из смеси 0,25 г шлака и 0,75 г порошкообразного железа.

У нас в Союзе применением метода брикетирования для спектрального анализа шлаков первой начала заниматься И. М. Веселовская [2]. Большую роль в развитии метода брикетирования сыграла работа В. П. Сыева [23], в которой он показал, что электропроводность брикета увеличивается в прямолинейной зависимости от увеличения давления преса. Автор утверждает, что оптимальным давлением пресса является 000—10 000 атм.

В настоящее время метод брикетирования применяется на ряде заводов (Магнитогорском и Белорецком металлургических комбинатах, заводах «Серп и молот», «Азовсталь», Челябинском металлургическом, Ново-Тульском, Казахском металлургическом и других) для анализов доменных и мартеновских шлаков.

### Метод анализа шлака из трубочки

Этот метод предложен А. А. Зиминой в 1952 г. [30] и внедрен на Верх-Исетском и Серовском металлургических заводах.

Метод заключается в следующем: проба шлака тщательно растирается до пудрообразного состояния, берется навеска 0,25 г и вносится в трубочку из электролитической меди; размер трубочки — высота 50 мм, диаметр 8—9 мм, толщина стенок и дна 1,0—1,5 мм. Трубочка устанавливается горизонтально. Перед установкой трубки ее слегка вращают и шлак тонким слоем подходит к концу трубки. В качестве дополнительного электрода используется латунный стержень $\phi$ 8—9 мм.

После работы медные трубочки очищаются в растворе соляной кислоты, разбавленной 1 : 1, и затем промываются водой.

### Метод анализа шлака с переводом пробы в раствор

За последнее время лучших успехов в этом направлении добился коллектив спектроскопистов завода им. Сталина (Донбасс) во главе с И. В. Грановским [19]. Им удалось осуществить полное растворение ряда шлаков за короткое время — 2—3 мин. Полученный раствор помещается в специальный фульгуратор, а затем между ним и верхним медным электродом включается дуга переменного тока. В качестве внутреннего стандарта в раствор вводится бихромат калия. Метод разработан для анализа окислов кальция, кремния, марганца, магния, алюминия и железа.

В настоящее время лаборатория завода ведет анализы на окислы кремния, марганца, кальция и железа в течение около двух лет.

## 2. Рекомендуемые методы спектрального анализа шлаков

Из числа рассмотренных выше методов анализа шлаков не могут быть рекомендованы для широкого применения метод анализа расплавленного шлака, метод просыпки и метод спектральных энергий.

Метод анализа шлака с переводом проб в раствор является перспективным методом, который найдет широкое применение, но нуждается в усовершенствовании.

### О точности и воспроизводимости рекомендуемых методов анализа из порошка

М е т о д б р и к е т и р о в а н и я. В табл. 1 сопоставлены данные спектрального и химического методов анализа ряда заводов ($\%_{отн}$).

Воспроизводимость метода брикетирования проверялась нами на примере хромистой руды путем фотографирования одной пробы 24 раза. Брикет готовился на прессе Бринелля при давлении 3000 кг см$^{-2}$. Были получены следующие погрешности единичного определения для разности почернений аналитических пар линий ($\delta\Delta S$): для хрома — ±0,015,

Таблица 1

**Отклонение результатов спектрального анализа методом брикетов от результатов химического анализа по данным некоторых заводов**

| Наименование предприятия | $SiO_2$ | CaO | $FeO_{общ}$ | MnO | Основность |
|---|---|---|---|---|---|
| Белорецкий металлургический комбинат | ±3,4 | ±2,9 | — | — | — |
| Челябинский металлургический завод | — | ±2,9 | — | — | — |
| Ново-Тульский металлургический завод | ±2,4 | ±4,0 | ±2,4 | ±3,1 | — |
| «Азовсталь» | ±6,6 | ±3,4 | — | — | — |
| Казахский металлургический завод | — | ±5,2 | ±8,0 | — | ±4,8 |
| То же* | ±3,3 | ±4,9 | ±6,4 | ±5,1 | — |

магния — ± 0,012, алюминия—±0,026, железа — ±0,016 и кремния — ±0,018. Однако воспроизводимость резко ухудшается (в 2—3 раза), если давление пресса берется небольшим (200 ÷ 250 кг см$^{-2}$). Как видим, воспроизводимость метода довольно близко приближается к данным, которые обычно получаются при анализе сталей и сплавов.

Из таблицы видно, что точность проведения анализа методом брикетирования весьма разнообразна; надо отметить при этом ничем не оправданную нестандартность способа приготовления смеси для брикета. Например, на заводе «Азовсталь» навеска шлака смешивается с графитом (1 : 5), но точность особо не повышается по сравнению с другими заводами, где шлак смешивается с медным порошком.

В целях повышения точности и стандартности проведения анализа необходимо иметь в виду следующее:

а) усредненная проба должна быть растерта до 150—200 меш;

б) в качестве разбавителя шлака следовало бы применять медный порошок в количестве 2,5—3 весовых частей на 1 весовую часть шлака. В ряде случаев в эту смесь считается целесообразным вводить еще окись цинка; навеска не должна быть меньше 0,1 г на 1 г полученной смеси, иначе можно не получить равномерного распределения окиси цинка по всей массе пробы;

в) при изготовлении брикета величина нагрузки должна быть не меньше 1500—2000 кг см$^{-2}$ и прикладываться она должна с постоянной скоростью;

г) во избежание нагревания брикета следует брать массивные брикетодержатели и минимальные силу тока и индуктивность;

д) элемент сравнения должен быть в составе анализируемого брикета.

Метод анализа шлака из трубочки. Из сопоставления данных химического и спектрального методов (Верх-Исетского завода) относительная ошибка для анализа двуокиси кремния составляет ±3,6% и окиси кальция — ±4,0 %.

Мы предложили внести в метод анализа ряд изменений, которые сводятся к следующему: а) трубочку нужно устанавливать в штативе не горизонтально, а вертикально; б) размеры трубочки: высота — 20 мм (вместо 50), внутренний диаметр — 7 мм (вместо 8—9), толщина стенок и дна 1,0—1,5 мм; в) диаметр дополнительного электрода — 6 мм (вместо 9—10); г) в трубочку насыпается не порошок анализируемого шлака, а смесь порошка шлака с медным порошком в пропорции 1 : 3. В трубочку вносится 0,5 г такой смеси. При этих условиях была проверена воспроизводимость метода на примере мартеновского шлака путем 30-кратного фотографирования одной пробы. В результате была получена погреш-

* Данные этой строки относятся к спектрографическим анализам, остальные — к стилометрическим.

ость единичного определения разности почернений аналитических пар ли-
ий ($\delta\Delta S$): для кальция — ±0,014, кремния — ±0,015, железа — ±0,017, агния — ±0,013, марганца — ±0,017. Аналогичная воспроизводи-
ость была получена и на примере шлака от производства силикохрома.

Из приведенных данных видно, что точность и воспроизводимость етода анализа из трубочки не уступает точности и воспроизводимости, олученным по методу брикетирования.

Метод движущегося нижнего электрода. Вос-
роизводимость (средн. арифм.) метода показана в табл. 2.

Таблица 2

**Воспроизводимость метода движущегося нижнего электрода**

| Наименование шлака | Окислы элементов | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | V | Cr | Si | Al | Ca | Mg | Fe | Mn |
| анадиевый . . . . . . . . . . . | 5,0 | — | 3,9 | 5,4 | 5,5 | 4,7 | 2,5 | — |
| ромистый от флюсового процесса | — | 4,4 | 2,8 | 4,0 | 1,7 | 3,3 | 4,5 | — |
| ромистый от бесфлюсового процесса . . . . . . . . . . . . | — | 2,7 | 3,1 | 5,5 | 6,0 | 3,0 | 5,5 | — |
| артеновский . . . . . . . . . | — | 4,6 | 2,6 | 4,3 | 1,6 | 4,5 | 4,5 | 3,5 |

Необходимо отметить, что рекомендуемые методы не являются уни-
ерсальными методами для анализа разнообразных шлаков.

Центральный
научно-исследовательский институт
черных металлов

**Цитированная литература**

1. Нэдлер В. В., Завод. лабор., *12*, 1469 (1936).
2. Веселовская И. М., Картотека ТЕХСО, Сборник описаний рационализаторских предложений, премированных на I конкурсе НКЧМ, 1944 г.
3. Штутман М. Н., Изв. АН СССР, Серия физич., **12**, *4*, 444 (1948).
4. Сафонов С. И., Завод. лабор., *2*, 187 (1940).
5. Русанов А. К., Спектральный анализ руд и минералов, гл. III.— Госгеолиздат, М., 1948.
6. Slavin M., Ind., Eng. Chem., Anal. Ed., **10**, 407 (1938).
7. Райхбаум Я. Д., ЖТФ, **15**, 485 (1945).
8. Райхбаум Я. Д., Завод. лабор., *6*, 601 (1939).
9. Корж П. Д., Изв. АН СССР, Серия физич., **9**, *6*, 665 (1945).
0. Матвеев Н. И., Михайлов П. М., Завод. лабор., *9*, 1090 (1951),
1. Kozsa J. T., Metall Progress, *4*, 593 (1947).
2. Carlson K. G., Journ. of Iron and Steel Inst., *4*, 273 (1950).
3. Gillis T., Spectrochemica Acta, *4* (1951).
4. Буянов Н. В., Спектральный анализ шлаков, Отчет ЦНИИЧМ, 1946; Завод. лабор., *5*, 565 (1948); Труды ЦНИИЧМ, вып. 1, 85 (1948).
5. Кузнецова З. Н., Бюллетень Чусовского отделения НИТОМ и Технического совета завода, январь 1951 г.
6. Буянов Н. В., Попова Т. А., Бабаев М. В., Назаренко В. Ф., Завод. лабор., *3*, 299 (1952).
7. Буянов Н. В., Изв. АН СССР, Серия физич., **12**, *4*, 439 (1948).
8. Носков М. М., Скорняков Г. П., Чукина Т. П., Завод. лабор., *4*, 429 (1951).
9. Буянов Н. В., Завод. лабор., *5*, 554 (1953).
0. Concrete, 55, *4*, 14 (1941).
1. Diedert H. W., JOSA, **31**, 693 (1941).
2. Fitz E. J., Murray W. W., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **17**, 145 (1945).
3. Сычев В. П., ЖТФ, **16**, *10*, 1181 (1946).
4. Веселовская И. М., Завод. лабор., *2*, 219 (1947).
5. Шистерман К. А., Усталова З. А., Завод. лабор., *4*, 500 (1948).
6. Клер М. М., Резвова М. Н., Изв. АН СССР, Серия физич., **12**, *4*, 481 (1948).
7. Налимов В. В., Ионова К. И., Завод. лабор., *3*, 301 (1952).
8. Налимов В. В., Ионова К. И., Завод. лабор., *3*, 305 (1952).
9. Налимов В. В., Комбулатов Н. И., Ионова К. И., Завод. лабор., *11*, 1354 (1954).
0. Зимина А. А., Завод. лабор., *1*, 39 (1953).

О. И. НИКИТИНА

# СПЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА МАРТЕНОВСКИХ ШЛАКОВ НА ВСЕ ОСНОВНЫЕ КОМПОНЕНТЫ

Задачей данной работы было создание методов анализа, исключающих влияние третьих элементов и минералогического состава.

## 1. Метод спектрографического анализа шлака в твердом состоянии (из брикета)*

Для выбора источника возбуждения спектра мы исследовали условия анализа в активизированной дуге переменного тока: а) методом полного испарения пробы и б) методом фракционированного испарения пробы на движущемся плоском электроде, а также в высоковольтной конденсированной искре методом испарения пробы из брикетов на основе графита.

Было установлено, что при определении кальция в шлаках с переменной основностью во всех перечисленных источниках систематические ошибки отсутствуют. Случайные ошибки получаются наименьшими при анализе в искровом источнике возбуждения. Предварительно мы провели также исследование влияния степени разбавления шлака и степени дисперсности на точность определения элементов в шлаке.

В соответствии с этим электрические условия определения основных элементов шлака в искре при одной съемке спектра были установлены следующие: генератор ИГ-2 включен по сложной схеме, напряжение в первичной цепи 220 V, сила тока в первичной цепи 0,8—1,0 А, емкость—0,006 μF, индуктивность — 0,55 mH, искровой промежуток — 2,0 мм; время предварительного обыскривания—2,0 мин; верхний электрод—графитовый стержень ϕ 5,5—6,0 мм, заточенный на усеченный конус, с ϕ площадки 1,5—2,0 мм; нижний электрод — брикет состава: 0,1 г шлака. 0,3 г двуокиси титана (или 0,1 г трехокиси хрома), внутренний стандарт—2,0 г спектрально чистого графита; давление при изготовлении брикета — 3000 кг $см^{-2}$; ϕ брикета — 12 мм; дисперсность ~200 меш.

Аналитические пары линий и пределы определяемых концентраций приведены в табл. 1.

В качестве внутреннего стандарта вводился титан или хром.

Таблица 1

**Пределы определяемых концентраций и аналитические пары линий при анализе шлаков из брикетов**

| Пределы концентраций, % | Линии определяемого элемента λ, Å | Линии титана λ, Å | Линии хрома λ, Å |
|---|---|---|---|
| CaO 17÷58 | Ca II 3158,87 | II 3194,76 | II 3147,23 |
| $SiO_2$ 6÷25 | Si I 2881,6 | I 2956,13 | — |
| | Si I 2516,12 | — | I 2571,74 |
| MnO 2÷25 | Mn II 2939,31 | II 2938,7 | II 2935,14 |
| FeO 6÷30 | Fe II 2755,74 | II 2764,8 | II 2756,30 |
| $Al_2O_3$ 2÷13 | Al I 3092,71 | I 3101,52 | I 3034,19 |
| | Mg I 2852,12 | I 2948,26 | — |
| MgO 2÷12 | Mg II 2798,02 | II 2810,30 | — |
| | Mg II 2790,78 | — | II 2789,30 |

Установлено, что результаты анализа не зависят от физического состояния пробы, но вследствие того, что в процессе кристаллизации пр

* В работе принимали участие М. С. Товстенко, И. В. Жигаловский, Е. Н. Мали[...]кая и О. М. Шейченко.

застывании шлака возможно изменение химического состава, необходимо отбирать пробу в виде лепешки толщиной не более 5 мм и быстро ее охлаждать.

Влияние третьих элементов при добавлении окислов $Fe_2O_3$, MgO, $Al_2O_3$ и CaO в виде механической смеси и в спеченном состоянии отсутствует. Точность метода при анализе шлака характеризуется табл. 2.

Таблица 2

**Точность метода анализа шлаков из брикетов**

| Оценка точности | Число опред. | Средняя относит. арифметическая ошибка, % | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | CaO | $SiO_2$ | $FeO_{общ}$ | MnO | MgO | $Al_2O_3$ |
| Воспроизводимость (единичн. определения) . . . . . . . . . . . | 27 | 4,9 | 2,4 | 5,1 | 3,7 | 4,7 | 5,2 |
| Сравнительно с химическим (среднее из 3 определений) . . . . | 8 | 4,3 | 8,0 | 5,7 | 3,7 | 8,2 | — |

## 2. Метод спектрографического анализа мартеновского шлака из раствора*

По этому методу 0,25 г шлака смешивается с плавнем (2 части $Na_2CO_3$ + 3 части $Na_2B_2O_7$) в соотношении 1 : 5 и спекается в муфельной печи при 900—1000° С в течение 2 мин; затем растворяется в 75 см³ соляной кислоты (1 : 3) при нагревании и разбавляется дистиллированной водой в мерной колбе до 250 см³. При этом все элементы шлака переходят в раствор. В качестве внутреннего стандарта вводился Cr или V.

Таблица 3

**Определяемые элементы и аналитические пары линий при анализе шлаков из раствора**

| Определ. элемент | Линии определ. элемента λ, Å | Линии хрома λ, Å | Линии ванадия λ, Å |
|---|---|---|---|
| Ca | II 3158,87 | I 3147,23 | II 3136,52 |
| Si | I 2881,6 | — | I 2990,94; I 2870 |
| Si | I 2516,12 | I 2571,74 | — |
| $Fe_{общ}$ | II 2755,74 | II 2756,30 | II 2777,73 |
| Mn | II 2939,31 | II 2935,14 | II 2938,25 |
| Mg | II 2790,78 | II 2789,30 | II 2781,45 |
| Al | I 3092,71 | II 3034,19 | I 3073,82 |

Для съемки спектра применялись указанные выше электрические условия. Нижним электродом служил графитовый пористый стержень (после обжига при 900—950° в течение 3 мин), погруженный в чашку с раствором шлака до уровня торца, заточенного на плоскость. Время предварительного обыскривания 2 мин.

Аналитические пары линий приведены в табл. 3.

Таблица 4

| Оценка точности | Число опред. | Средняя относит. арифметическая ошибка, % | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | CaO | $SiO_2$ | MnO | $FeO_{общ}$ | $Al_2O_3$ | MgO |
| Воспроизводимость (единичн. определения) . . . . . . . . . . . . | 20 | 3,2 | 4,1 | 4,2 | 4,2 | 5,8 | 3.4 |
| Сравнительно с химическим (среднее из 3 определений) . . . . . . | 8 | 2,2 | 6,7 | 5,7 | 2,2 | 6,5 | 3.7 |

* В работе принимала участие М. С. Товстенко.

В качестве внутреннего стандарта применялись хром и ванадий.

Влияние третьих элементов при добавлении их в виде окислов элементов к шлаку перед спеканием отсутствует. Точность метода характеризуется табл. 4.

Анализу подвергались шлаки в том же интервале концентраций, что и шлаки в брикетах.

---

Д. М. ШВАРЦ и И. С. НИЛОВА

# СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ШЛАКОВ НИКЕЛЕВОГО ПРОИЗВОДСТВА В ШИРОКОМ ИНТЕРВАЛЕ КОНЦЕНТРАЦИЙ КОМПОНЕНТОВ

## 1. Методика анализа брикетированной пробы

Анализируемый шлак смешивается с порошком окиси меди в весовом отношении 1 : 100. Из смеси прессуются брикеты весом в 1 г.

Брикет помещается на медную подставку, включаемую в качестве катода дуги постоянного тока, питаемой напряжением 400 V [1]; противоэлектрод — медный стержень, заточенный на усеченный конус. Сила тока — 5,5 A, предварительный обжиг—1,5 мин, экспозиция — 20 сек. Спектрограф ИСП-22, щель 0,01 мм; трехлинзовый конденсор с промежуточной диафрагмой 1,2 мм. Фотопластинки — спектральные, тип I, чувствительностью 6° по Х. и Д. Условия фотообработки обычные.

Аналитические пары линий даны в таблице.

**Аналитические пары линий, применяемые при спектральном анализе шлаков**

| Метод брикетов | Метод растворов |
|---|---|
| Ni I 3050,82 — Cu I 3156,63 | Ni I 3414,76 — Mo 3195,96 |
| Co I 3502,28 — Cu I 3156,63 | Co I 3405,12 — Mo 3195,96 |
| Fe I 3047,61 — Cu I 3156,63 | Fe I 2599,57 — Mo 2775,40 |
| Ca II 3179,33 — Cu I 3088,13 | Ca II 3179,33 — Mo 3195,96 |
| Si I 2506,90, Si I 2516,12 — Cu I 3088,13 | Si I 2881,58 — Mo II 2871,51 |
| Al I 3082,16 — Cu I 3156,63 | Al I 3092,71 — Mo 3195,96 |
| Mg 2779,83, Mg II 2795,53 — Cu I 3088,13 | Mg II 2802,70, Mg II 2795,53 — Mo II 2816,15 |
| | Cu I 3247,54 — Mo 3195,96 |

Методика позволяет построить единый градуировочный график для образцов разного состава во всем требуемом интервале концентраций: Ni 0,2 ÷ 10 %, Co 0,2 ÷ 10 %, FeO 2 ÷ 60 %, $SiO_2$ 5 ÷ 40 %, CaO 1 ÷ 25 %, MgO 1 ÷ 20 %, $Al_2O_3$ 1 ÷ 15%, и анализировать состав некоторых материалов (руд, огнеупоров), отличающихся по своей природе от шлаков, со средней квадратичной погрешностью однократного измерения 7 ÷ 14 %.

## 2. Методика анализа в растворах

Навеска шлака сплавляется в платиновой чашке с избытком буры (соотношение шлак — бура 1 : 10); сплав растворяется в буферном растворе, состоящем из 50 см³ 40%-ного раствора лимонной кислоты и 20 см³ 20%-ного раствора лимоннокислого натрия (на навеску шлака 0,3 г).

Внутренним стандартом служит молибден, вводимый в анализируе-

ый раствор в виде раствора молибдата аммония (2 см³ 5 %-ного раствора а 70 см³ анализируемого раствора).

Раствор наносится на плоские торцовые поверхности спектральных гольных электродов по три капли на каждый электрод.

Спектр возбуждается в искре от генератора ИГ-2. Емкость — ,005 μF, индуктивность — 0,55 mH, сила тока — 1,8—2 А, вспомогаельный искровой промежуток — 3 мм, рабочий — 2,5 мм.

Спектрограф ИСП-22, ширина щели, освещаемой трехлинзовым коненсором, — 0,015 мм.

Предварительный обжиг не производился, экспозиция — 3 мин; платинки — спектральные, тип I, чувствительностью 6° по Х. и Д.

Аналитические пары линий приведены в таблице.

Методика дает возможность выполнять количественные определения о одному градуировочному графику во всем требуемом интервале конентраций, охватывающем все шлаки никелевого производства. Средяя квадратичная погрешность однократного определения не превыает 5 %.

Институт
никелево-кобальтовой промышленности
«Гипроникель»

Цитированная литература

1. Филимонов Л. Н., Завод. лабор., *10*, 1200 (1950).

---

Е. Н. ЛЕСНИКОВА

## СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ШЛАКОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ ПЛАВНЕЙ

Задачей данной работы было устранение влияния «третьих» составляюих при анализе шлаков. Работа проводилась на специально выплавленых мартеновских шлаках. Применялась обычная стандартная спектральая аппаратура. Спектры возбуждались в дуге переменного тока.

Исследования показали, что влияние «третьих» составляющих объсняется следующими причинами:

1) при сжигании пробы в дуге наблюдается эффект фракционированій разгонки; это приводит к изменению температуры источника, а слеовательно, и к изменению интенсивности спектральных линий;

2) присутствие в пробе элемента с низким ионизационным потенциаом понижает температуру пламени дуги и тем больше, чем выше его онцентрация: например, увеличение концентрации кальция с 0,5 до ) % понижает температуру на 1000—1500° (из элементов, обычно встреающихся в шлаках, самые низкие потенциалы ионизации имеют а (6,112 eV) и Al (5,985 eV); так, на искусственно приготовленных проах было замечено значительное понижение интенсивности спектральной инии Mg 2781,4 Å (7,17 eV) с увеличением кальция; следовательно, иннсивность спектральных линий, возникающих при высоком потенциале озбуждения, уменьшается при увеличении концентрации кальция (т. е. с величением основности шлака) и наоборот;

3) часто шлаки различаются по минералогическому составу; при оступлении элементов в пламя дуги интенсивность линий элементов, оторые находятся в форме более легко летучих соединений, завышается, наоборот, интенсивность линий тех элементов, которые находятся форме менее летучих соединений, занижается.

Чтобы устранить указанные выше причины влияний «третьих» элементов при анализе шлаков, был использован метод сплавления, предложенный нами в 1952 г. В качестве плавня была выбрана обезвоженная бура. Можно считать, что при сплавлении пробы с бурой все элементы переходят в бораты, а кремний — в силикат натрия, т. е. в одинаковые химические соединения.

Под действием высокой температуры пламени дуги указанные соединения диссоциируют на окислы, и дальнейшее поведение их определяет процесс поступления элементов в пламя источника.

Эффект фракционированной разгонки уменьшается за счет стабилизации температуры дуги непрерывным введением натрия за счет буры.

На основании изложенного выше нами была разработана новая методика спектрального определения кальция, алюминия, марганца, магния, кремния и железа в шлаках.

Составляется смесь шлака и обезвоженной буры в соотношении 1 : 4. Смесь наносится на медный круг и на нем сплавляется в течение 4 мин в муфеле при температуре 800—850° С. Круг с пробой служит электродом и во время съемки перемещается при помощи электрического моторчика. Постоянный электрод—угольный, заточен на полусферу. Анализ проводится по методу трех эталонов; в качестве линий сравнения берутся линии меди, аналитическими линиями служат линии, обычно применяемые при анализе шлаков.

Исследования показали, что при анализе шлаков вместо линии сравнения можно брать фон, принадлежащий плавню, в одном и том же месте для всех элементов.

Методика проверена на стандартных образцах шлаков Уральского института черных металлов №№ 79 и 80. Эти стандартные образцы могут быть использованы как спектральные эталоны. Средняя относительная погрешность отпределения кремния 5,2 %, кальция 5,6 %, алюминия 6,7 %, магния 6,2 %, марганца 4 % и железа 4 %.

Разработанная методика проверена на производственных образцах и с небольшими видоизменениями может быть применена при анализе самых различных порошкообразных проб.

Уральский гос. университет
им. А. М. Горького

---

Т. К. МАССИЛЬОН

## КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ЦЕМЕНТНОГО СЫРЬЯ И КЛИНКЕРА

Объекты анализа в цементной промышленности поступают для исследования в виде тонких порошков. Для введения таких проб в источник света применяется движущийся нижний электрод. Определенное количество испытуемого материала, смоченного этиловым спиртом, намазывается тонким слоем на медную пластинку. Равномерное перемещение пластинки с материалом во время экспозиции осуществляется при помощи мотора. Верхним электродом служит медный пруток ф около 10 мм заточенный на конус с площадкой 2—3 мм.

Определение концентраций анализируемых элементов производится по методу трех эталонов. В качестве эталонов берутся три пробы анализируемого материала с достаточным диапазоном концентраций анализируемых материалов; состав их определяется двухкратным химическим анализом.

Таблица 1

**Сравнение результатов спектрального определения CaO в шлаковых сырьевых смесях с результатами химического анализа**

| Проба № 22 | | | Проба № 30 | | | Проба № 21 | | | Проба № 3 | | | Проба № 7 | | | Проба № 6 | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Результат хим. анал. 43,4% | | | Результат хим. анал. 42,9% | | | Результат хим. анал. 42,4% | | | Результат хим. анал. 42,6% | | | Результат хим. анал. 42,7% | | | Результат хим. анал. 43,2% | | |
| Результат спектр. анал. | Ошибка, % | | Результат спектр. анал. | Ошибка, % | | Результат спектр. анал. | Ошибка, % | | Результат спектр. анал. | Ошибка, % | | Результат спектр. анал. | Ошибка, % | | Результат спектр. анал. | Ошибка, % | |
| | абс. | отн. | | абс. | отн. | | абс. | отн. | | абс. | отн. | | абс. | отн. | | абс. | отн. |
| 41,7 | —1,4 | 3,3 | 42,4 | —0,3 | 0,7 | 43,4 | +1,1 | 2,5 | 42,2 | —0,4 | 0,9 | 43,6 | +0,7 | 1,6 | 42,1 | —0,8 | 1,9 |
| 43,5 | +0,4 | 0,9 | 42,3 | —0,4 | 0,9 | 41,1 | —1,2 | 2,9 | 42,0 | —0,6 | 1,4 | 42,5 | —0,4 | 0,9 | 43,6 | +0,7 | 1,6 |
| 44,5 | +1,4 | 3,1 | 42,8 | +0,1 | 0,2 | 42,1 | —0,2 | 0,4 | 42,8 | +0,2 | 0,5 | 42,5 | —0,4 | 0,9 | 42,6 | —0,3 | 0,7 |
| 43,1 | 0,0 | 0 | 43,6 | +0,9 | 2,1 | 42,2 | —0,1 | 0,2 | 42,9 | +0,3 | 0,7 | 42,9 | 0,0 | 0 | 42,9 | 0 | 0 |
| 42, | —1,0 | 2,3 | 42,9 | +0,2 | 0,5 | 43,0 | +0,7 | 1,6 | 43,5 | +0,9 | 2,1 | 43,7 | +0,8 | 1,8 | 43,2 | +0,3 | 0,7 |
| 42,9 | —0,2 | 0,4 | 42,6 | —0,1 | 0,2 | 42,1 | —0,2 | 0,4 | 42,3 | —0,3 | 0,7 | 42,3 | —0,6 | 1,4 | 43,0 | +0,1 | 0,2 |
| 42,5 | —0,6 | 1,4 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| 43,7 | +0,6 | 1,3 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| 43,3 | +0,2 | 0,4 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| 43,8 | +0,7 | 1,5 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| Среднее | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 43,1 | ±0,7 | ±1,5 | 42,7 | ±0,3 | ±0,7 | 42,3 | ±0,6 | ±1,3 | 42,6 | ±0,4 | ±1,0 | 42,9 | ±0,5 | ±1,0 | 42,9 | ±0,4 | ±0,8 |

Каждая разновидность испытуемых материалов требует применения особых эталонов, что является значительным осложнением. Изложенный прием позволил определять $Al_2O_3$, $Fe_2O_3$, MgO, $TiO_2$ в цементах с применением дижущегося электрода на спектрографе ИСП-22, в дуге переменного тока, при силе тока 6,5 А*.

В дальнейшем нами на спектрографе КС-55, в дуге переменного тока, при $I = 5$ А были произведены определения CaO и $SiO_2$ в сырьевых смесях по аналитическим парам Ca 3179,3 — Cu 3194,1Å, Si 2881,6 — Cu 2882,9 Å.

В табл. 1 представлены результаты определений CaO в шести сырьевых смесях с добавкой шлака. Среднее абсолютное отклонение от среднего из всех приведенных спектральных определений ±0,5 %.

При выпуске цемента из отходов алюминиевого производства (нефелинового шлама) нужен быстрый контроль шихты и клинкера на содержание щелочей (до 3 %). Постоянство соотношения Na и K в нефелиновом шламе при преобладании Na дает возможность определять сумму щелочей спектральным методом при фотометрировании одной линии Na.

Щелочи определяются на спектрографе ИСП-22 при движущемся электроде, причем в случае сырья применяется искра, а в случае клинкера — дуга, так как нормальных почернений линий натрия при сжигании пробы клинкера в искре получить не удается. Расхождения между параллельными анализами достигают $\pm 0{,}2\ \%_{абс}$. Результаты спектрального определения щелочей в нефелиновых шламах приведены в табл. 2.

Таблица 2

**Концентрация щелочей в нефелиновом шламе, определенная разными лицами методом фотометрического интерполирования**

| Лаборант | № образца | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | 517 | 520 | 524 | 209 | 210 | 211 |
| 1 | 2,2 | 2,5 | 2,2 | 2,0 | 3,1 | 1,4 |
| 2 | 2,3 | 2,5 | 2,4 | 2,0 | 3,15 | 1,4 |
| 3 | 2,25 | 2,4 | 2,25 | 2,0 | 3,15 | 1,4 |
| 4 | 2,15 | 2,5 | 2,4 | 2,0 | 3,2 | 1,5 |
| 5 | 2,15 | 2,4 | 2,1 | 2,1 | 3,0 | — |
| 6 | 2,3 | 2,5 | 2,3 | 1,9 | 3,2 | — |
| Среднее | 2,2 | 2,5 | 2,3 | 2,0 | 3,15 | 1,4 |

Институт «Гипроцемент»

З. А. КЕЛЬЦЕВА

## КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ СПЕКТРОГРАФИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СЫРЬЕВЫХ СМЕСЕЙ И ПРОДУКЦИИ ЦЕМЕНТНЫХ ЗАВОДОВ

Применяемая для анализа клинкера методика принципиально отличается от методов анализа шлаков, предложенных Н. В. Буяновым [1] и О. И. Никитиной [2]. Анализ ведется в дуге переменного тока на спектро-

* Работа была выполнена Т. К. Айдаровым.

графе ИСП-22 по методу трех эталонов. Сила тока — 7 А, дуговой промежуток — 2 мм, экспозиция — 1,5 мин; эталоны — производственные пробы, проанализированные в двух химических лабораториях; электроды медные; продолжительность анализа — 1 час 20 мин.

Аналитические пары даны в таблице.

| Линии определяемого элемента λ, Å | Линии сравнения λ, Å | Интервал концентраций компонентов, % | Точность анализа, % |
|---|---|---|---|
| Ca 3158,90 | Cu 3142,44 | CaO 58,0 ÷ 66,0 | ± 1,1 |
| Si 2881,58 | Cu 2882,93 | $SiO_2$ 18,0 ÷ 23,0 | ± 3,4 |
| Al 3082,15 | Cu 3073,80 | $Al_2O_3$ 4,0 ÷ 7,5 | ± 7,2 |
| Fe 3075,78 | Cu 3073,80 | $Fe_2O_3$ 2,0 ÷ 7,0 | ± 6,0 |
| Fe 2382,03 | Cu 2400,11 | $Fe_2O_3$ в белом цементе ОГ 0,2 ÷ 1,0 | ± 5,5 |
| Mg 2779,80 | Cu 2768,87 | MgO до 4,5 | ± 4,5 |
| Mg 2779,80 | Cu 2768,87 | MgO до 10,0 в магнезиальном портланд-цементе | ± 5,0 |
| Mg 2802,69 | Ca 3158,90 | | |
| Mn 2801,06 | Cu 2882,93 | MnO до 0,5 | ± 5,5 |
| Na 3302,60 | Cu 3142,44 | $Na_2O$ до 0,3 | ±12,0 |

Если вести анализ по общему графику для всех заводов, производящих цемент, появляются систематические ошибки. Даже в пределах одного завода наблюдается смещение точек на градуировочных графиках. Так, при разработке метода определения MgO в шламе магнезиального портланд-цемента, содержащего более пяти видов сырья (известняки, мел, доломит, глина, колчеданные огарки и др.), при испарении в дуге не удалось получить прямолинейных градуировочных графиков. В то же время синтетические образцы сырьевых смесей, содержащие всего два известковых компонента, принадлежащих определенным уступам карьера, сохраняют прямолинейную зависимость между $\lg C$ и $\Delta S$.

В связи с этим для определения магния была разработана особая методика анализа с конденсированной искрой (ИГ-2). Съемка производилась с угольными и медными электродами; соответственно использовались пары Mg 2802,69 — Ca 3158,90 Å и Mg 2779,80 — Cu 2768,87 Å. Условия съемки: $L$ — 0,05 mH, $C$ — 0,01 μF, $I$ — 1,6 ÷ 1,8 А, промежуток рабочего разрядника — 3 мм, расстояние между электродами — 2 мм, экспозиция — 30 сек, фотопластинки — спектральные, тип I, 0,5 единиц ГОСТ; фотообработка пластинок — стандартная. Проба закреплялась на электродах путем смачивания глицерином или спиртовым раствором клеола. Точность определения магния по отношению к химанализу составляет ±5,0 %.

При исследовании возможности определения красящих окислов ($Fe_2O_3$ и MnO) в белом цементе также было установлено, что результаты анализа в сильной степени зависят от рода известняка, используемого для получения клинкера; при этом графики имеют параллельное смещение. Проводя анализ по раздельным графикам (по методу контрольного эталона) при использовании медной дуги, мы получали ошибку ±5,5 % при концентрации $Fe_2O_3$ в пределах 0,2 — 1,0 % и MnO до 0,04 %.

НИИЦемент

**Цитированная литература**

1. Буянов Н. В., Завод. лабор., 14, 565 (1948).
2. Никитина О. И., Изв. АН СССР, Серия физич., 18, 285 (1954).

Г. А. ПЕДАН

# СПЕКТРАЛЬНЫЙ КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ МАГНЕЗИТА И МАГНЕЗИТОВЫХ ОГНЕУПОРОВ*

Разработана методика спектрального количественного анализа магнезита и магнезитовых огнеупоров на содержание $SiO_2$, $Al_2O_3$, CaO и $Fe_2O_3$

Съемка спектров производилась на спектрографе ИСП-22. Ширина щели 0,04 мм. Высота выреза промежуточной диафрагмы трехлинзового конденсора — 0,5 мм. Изображение дуги на промежуточной диафрагме получается в натуральную величину. Фотопластинки — спектральные, тип I, чувствительностью 0,5 ед. ГОСТ. Пробы и эталоны измельчались до прохождения через сито 10 000 отверстий на 1 см². Порошки сырого магнезита прокаливались в муфельной печи при температуре 1100° в течение 1 часа. Эталонами служили образцы магнезита и магнезитовых огнеупоров, тщательно проанализированные в химической лаборатории.

**Использованные аналитические пары**

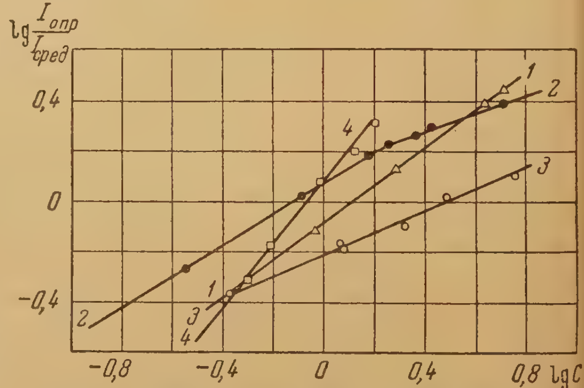
| Линия анализируемого элемента λ, Å | Линия элементов сравнения λ, Å | Пределы определяемых концентраций, % |
|---|---|---|
| Fe 2973,13/23 | Mg 2938,54 | 0,1 ÷ 5,0 |
| Fe 2501,127 | Cu 2492,15 | 0,1 ÷ 5,0 |
| Si 2881,58 | Mg 2938,54 | 0,1 ÷ 5,0 |
| Si 2514,33 | Cu 2492,15 | 0,1 ÷ 2,5 |
| Si 2435.159 | Cu 2441,64 | 2,0 ÷ 5,0 |
| Ca 3158.87 | Cu 3142,44 | 1,5 ÷ 5,0 |
| Ca 3158,87 | Cu 3146,82 | 0,1 ÷ 2,5 |
| Ca 3179,38* | Фон | 0,1 ÷ 1,5 |
| Al 3961,53 | Cu 4022,7 | 0,1 ÷ 2,0 |

* Линией Ca 3179,3 Å можно пользоваться при содержании $Fe_2O_3$, не превышающем 0,5 %.

Испарение пробы и возбуждение спектра производилось в дуге переменного тока. Порошки пробы и эталонов наносились тонким слоем (0,13 мм) на медную пластинку, которая служила нижним электродом и передвигалась во время экспозиции. Верхний электрод — уголь. Время экспозиции 90 сек; сила тока — 14А, дуговой промежуток — 1,5 мм, скорость передвижения пластинчатого электрода — 3 см мин⁻¹; искровой промежуток активизатора — 0,3 мм.

Использованные аналитические пары приведены в таблице.

Для ослабления линий Al 3961,53, Cu 4022,7, Si 2881,58, Mg 2938,54 и Fe 2973,13/23 Å перед щелью спектрографа устанавливается диафрагма, половина выреза которой перекрыта закопченой стеклянной пластинкой толщиной 0,16 мм, пропускающей значительную часть ультрафиолетовых лучей. Средняя относительная ошибка, определенная из 10 анализов, равна: для $SiO_2$ ±3,64 % (абс. содержание 2,20 %), $Fe_2O_3$ ±4,5 % (1,58 %), CaO ±5,5 % (1,15 %), $Al_2O_3$ ±4,4 % (0,54 %).




Градуировочные графики для определения примесей в магнезите: 1 — $SiO_2$ по линиям Si 2881,58 — Mg 2938,54, 2 — $Fe_2O_3$ по линиям Fe 2973,13/23 — Mg 2938,54, 3 — CaO по линиям Ca 3158,8 — Cu 3146,82, 4 — $Al_2O_3$ по линиям Al 3961,53 — Cu 4022,7 Å

* В работе принимала участие Н. П. Крыловская.

На рисунке приведены градуировочные графики для определения $SiO_2$, $Al_2O_3$, $Fe_2O_3$ и CaO.

Расхождения между результатами химического и спектрального анализов не превышают расхождений, допустимых по ГОСТ для двух химических лабораторий.

Считаю своим долгом выразить благодарность Р. И. Гарберу за проявленный интерес к работе и ряд полезных советов.

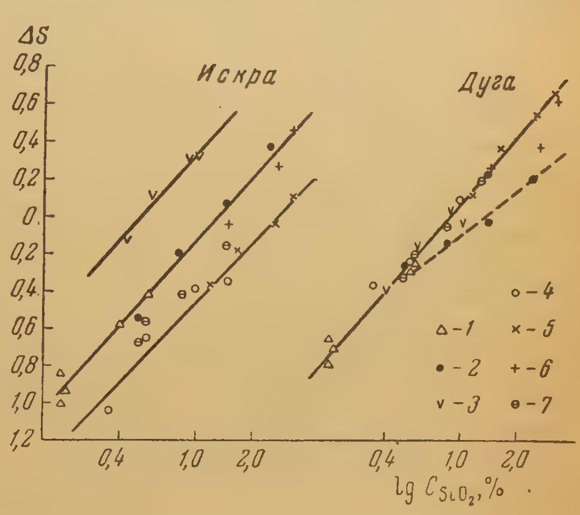
---

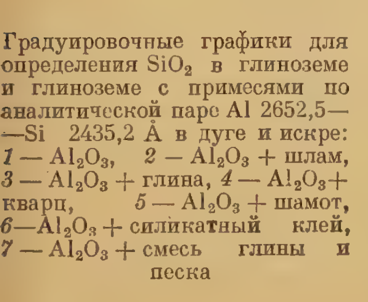
Л. В. ДРУЦКАЯ

## СПЕКТРАЛЬНЫЙ МЕТОД АНАЛИЗА ГЛИНОЗЕМА*

Анализ ведется в двух источниках — в управляемой искре и в дуге переменного тока.

Управляемая искра: генератор ИГ-2, вариант I, емкость — 0,01 μF, индуктивность — 0,15 mH; задающий промежуток — 2,8 мм, электроды — угольные с промежутком 2,5 мм; сила тока — 2,5 А. Пред-





Градуировочные графики для определения $SiO_2$ в глиноземе и глиноземе с примесями по аналитической паре Al 2652,5—Si 2435,2 Å в дуге и искре: *1* — $Al_2O_3$, *2* — $Al_2O_3$ + шлам, *3* — $Al_2O_3$ + глина, *4* — $Al_2O_3$+ кварц, *5* — $Al_2O_3$ + шамот, *6*—$Al_2O_3$ + силикатный клей, *7* — $Al_2O_3$ + смесь глины и песка

варительное обыскривание состоит из нескольких включений по 2—3 сек, между которыми добавляется новая порция пробы до тех пор, пока не будет достаточно набит пробой канал нижнего электрода (обычно 4—5 включений). Экспозиция состоит из 5—10 отдельных включений по 5 сек каждое, между которыми в канал добавляют свежие порции пробы. Суммарная экспозиция определяется чувствительностью фотопластинок.

Дуга переменного тока: генератор ПС-39, сила тока — 5 А, аналитический промежуток 2 мм. Экспозиция суммируется из нескольких включений по 3—4 сек каждое, между которыми в канал добавляют пробу.

Верхний электрод при работе в искре заточен на плоскость, при работе в дуге — на усеченный конус.

Проведение анализа в двух источниках вызвано влиянием формы соединений кремнезема на результат его определения.

На рисунке показано распределение точек на градуировочных графиках в искре и дуге для искусственно приготовленных проб глинозема с до-

---

* В работе принимала участие Е. А. Друтман.

бавками кварца, глины, смеси песка и глины, шамота, белого шлама, силикатного клея.

Конечно, правильные результаты в искре будут получены лишь при загрязнении проб белым шламом или силикатом натрия; все остальные примеси будут определены с большой ошибкой.

В дуге все точки расположены на общем графике, кроме проб с добавками белого шлама. Эта серия требует дополнительной проверки.

Для выяснения влияния минералогического состава и структуры глинозема на результаты анализа были приготовлены смеси гидрата и глинозема. Результаты их анализа показали, что изменение состава проб не сказалось на определении железа и кремния в искре. В дуге происходит некоторое увеличение содержания кремния при переходе к глинозему, но оно лежит в пределах точности анализа. Концентрация окиси натрия оказывается в прямой зависимости от изменения состава проб, что особенно резко сказывается в дуге, где наклон градуировочного графика меньше. Для выяснения причины изменения относительной интенсивности линии натрия при переходе от гидрата к глинозему была приготовлена новая серия проб. Гидрат прокаливали при различных температурах, чтобы проверить, как влияет удаление кристаллизационной воды. Кроме того, эта же проба была прокалена при таких температурах, при которых меняется структура ($\gamma$-модификация глинозема переходит в $\alpha$-модификацию).

Ход изменения получаемых концентраций с температурой соответствует переходу в смесях от гидрата к глинозему. Следовательно, при анализе смесей решающую роль играет также уменьшение кристаллизационной влаги в пробе.

В искре результат определения окиси натрия не меняется до полной дегидратации (температура около 900° С), затем несколько увеличивается и далее остается без изменения при всех температурах. В дуге содержание окиси натрия растет монотонно до этой же температуры и далее остается почти без изменения, хотя структура глинозема меняется, переходя из $\gamma$- в $\alpha$-модификацию.

Настоящая работа позволила перейти к анализу глинозема и гидрата по одним эталонам, пользуясь постоянством разности в определении окиси натрия по глиноземным и гидратным графикам в искре.

Так как основной механической примесью в глиноземе является шамот, то все пробы фотографируют в искре и дуге, чтобы избежать занижения результатов определения окиси кремния.

---

А. Е. НОЩЕНКО

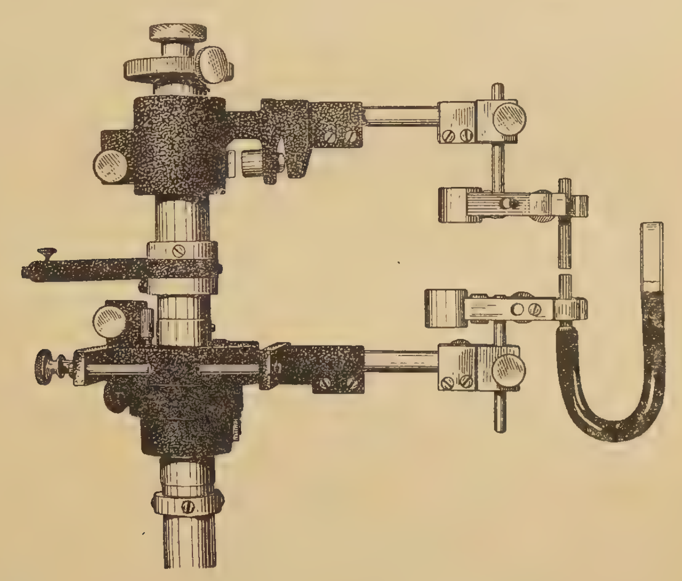
## СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ МАГНЕЗИТА И ПОДИН ОСНОВНЫХ МАРТЕНОВСКИХ ПЕЧЕЙ

П р и н ц и п  м е т о д а. Навеска пробы переводится в раствор. В качестве внутреннего стандарта используется раствор соли хрома. Применяется спектрограф ИСП-22. Источник возбуждения — ИГ-2. Фотометрирование — по методу фотометрического интерполирования.

Р а с т в о р е н и е  п р о б ы. Навеска пробы — 0,2 г, предварительно истертая в агатовой ступке до состояния пудры, всыпается при встряхивании в колбу на 250 мл, в которую налито 2—3 мл холодной дестиллированной воды. К навеске приливают 25 мл горячей дестиллированной воды, затем 10 мл соляной кислоты уд. в. 1,19 и при слабом на-

гревании навеску доводят до полного растворения. Раствор охлаждают до комнатной температуры и переливают в мерную колбу на 100 мл, куда вводят 5 мл раствора хромата калия ЧДА, содержащего 0,08 г соли в 1 мл воды, после чего жидкость в мерной колбе доливают водой до метки и тщательно взбалтывают.

Ф у л ь г у р а т о р. Для возбуждения спектра мы пользуемся фульгуратором (см. рисунок), в котором искровой разряд образуется между верхним угольным электродом ф 6 мм, заточенным на плоскость, и нижним угольным электродом ф 6 мм со сквозным капиллярным отверстием ф 1 мм.



Нижний электрод плотно вставляется при помощи резиновой прокладки в стеклянную U-образную трубку ф 7 мм, образуя вместе с ней сообщающийся сосуд. Исходный раствор пробы при помощи пипетки на 5 мл вводится в собранный фульгуратор и мениск раствора в стеклянной трубке устанавливается так, чтобы в капиллярном электроде уровень раствора был у края верхнего отверстия. Эта операция осуществляется при помощи шаблончика и рисок, нанесенных на стеклянной трубке. Обычно мениск раствора в стеклянной трубке устанавливается ниже, чем в капилляре, на 12 мм. Фульгуратор устанавливается в штативе по ограничителю.

У с л о в и я   в о з б у ж д е н и я   с п е к т р а. ИГ-2 включается по сложной схеме; емкость — 0,01 μF, индуктивность — 0,15 mH, сила тока — 2,0 A, напряжение 220 V, расстояние между электродами — 2,5 мм, расстояние между электродами задающего разряда — 3,5 мм. Время предварительного обыскривания — 2 мин. За это время испаряется около 0,2 мл раствора. По окончании обыскривания ток выключается и в фульгуратор добавляется до первоначального уровня 1—2 капли анализируемого раствора. Далее производится 2-минутная экспозиция. Ширина щели — 0,015 мм; источник расположен на расстоянии 200 мм от щели. Спектр каждой пробы фотографируется 3 раза. Фотопластинки — спектральные, тип I, чувствительностью 0,5 ед. ГОСТ; проявитель—метол-гидрохиноновый.

Э т а л о н ы. Градуировочный график строится по окиси магния ЧДА, предварительно прокаленной при температуре 1000°. Растворы-эталоны с концентрацией окиси магния 55, 60, 70, 80 и 100 % готовятся точно при таких же условиях, как и анализируемые пробы. Аналитические пары линий: Mg — 2776,7 — Cr 2785,7 Å.

**Воспроизводимость результатов спектрального анализа на MgO (%)**

| Образцы проб | Спектральный анализ | | | | | | Сред. | Хим. анализ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Кирпич магнезитовый С. О. № 82 | 93,3 | 91,4 | 96,3 | 91,4 | 91,8 | 92,1 | 92,7 | 93,1 |
| Подина с содержанием Fe 4,3% | 78,5 | 78,5 | 75,2 | 77,2 | 77,2 | 76,5 | 76,9 | 76,7 |
| Подина с содержанием Fe 22,2% | 57,6 | 57,9 | 56,8 | 57,6 | 57,8 | 56,4 | 57,6 | 57,0 |

Содержание определяемой окиси магния колебалось в пределах 55 ÷ ÷ 95 %. В таблице приведены данные, характеризующие воспроизводимость результатов спектрального анализа. Отклонение от среднего содержания ± 1,0 % абс.

Присутствие железа в пределах концентраций 5 ÷ 25 % не оказывает влияния на соотношение интенсивности линий магния и линий сравнения хрома.

Методика обеспечивает определение окиси магния в процессе наварки пода печи как по времени (продолжительность анализа 35—40 мин), так и по точности.

Металлургический завод
им. С. М. Кирова

---

А. К. РУСАНОВ

## ИЗМЕНЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРНЫХ УСЛОВИЙ ВОЗБУЖДЕНИЯ ПРИ ДУГОВОМ СПЕКТРАЛЬНОМ АНАЛИЗЕ РУД И МИНЕРАЛОВ

Основные затруднения, возникающие при спектральном анализе руд, минералов, шлаков и других порошкообразных веществ переменного состава, обусловлены тем, что интенсивность линий зависит не только от концентрации элементов в пробе, но также и от ее химического состава [1]. Изменение состава пробы нарушает условия испарения элементов и их соединений, что приводит к изменению концентрации атомов в газовом облаке, а также и условий излучения ими света (температура пламени, реабсорбция линий).

Угольная дуга является наиболее распространенным источником возбуждения спектра при анализе порошкообразных веществ, и для нее установлены основные закономерности испарения элементов, нашедшие свое отражение в рядах летучести [2]; общая закономерность изменения температуры угольной дуги также известна и ставится в зависимость от ионизационного потенциала элементов и концентрации атомов в облаке дуги [3].

Для руд, минералов и других веществ сложного состава при испарении их из канала электрода дуги всегда наблюдается фракционированное поступление элементов в облако дуги, а следовательно, и закономерное изменение концентраций элементов в дуге и температуры последней; это приводит к непрерывному изменению интенсивностей линий и нередко к появлению их в различные моменты горения дуги [1, 4].

Следует, однако, признать, что сведения об основных факторах, в том числе и температуре, определяющих условия излучения света газовым облаком, далеко не соответствуют тому значению, которое имеет в наше время дуговой спектральный анализ руд и других веществ.

Ограниченность наших сведений о температурных условиях возбуждения в угольной дуге в значительной мере обусловлена сложностью процессов, происходящих при фракционированном испарении элементов в дуге.

Общепринятым способом определения температуры, как известно, является измерение относительной интенсивности линий с известными значениями потенциалов возбуждения и вероятностей переходов [5].

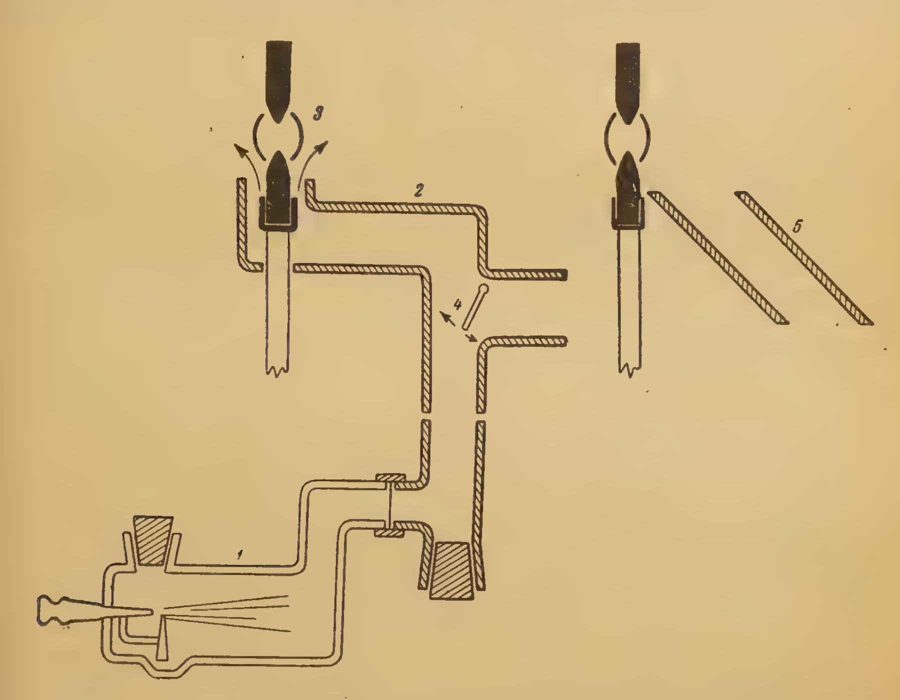



Рис. 1. Распылитель для введения в пламя дуги растворов солей элементов: *1* — стеклянный пульверизатор, *2* — латунная трубка, *3* — дуга, *4* — заслонка для регулирования поступления в дугу распыленного раствора, *5* — наклонная трубка для направления распыленного раствора в дугу под углом

Эти играющие роль «термометров» линии обычно принадлежат элементам, вводимым в электроды или добавляемым к пробе перед ее испарением в дуге. Поэтому появление этих линий в спектре ограничено продолжительностью фракционированного поступления элементов в пламя дуги, что часто не позволяет использовать эти линии для определения температуры в достаточно широком интервале времени горения дуги. Следует отметить также, что в процессе фракционированного испарения элементов наблюдается значительное изменение абсолютной интенсивности линий, снижающее достоверность определения их относительной интенсивности.

Эти недостатки устраняются при равномерном введении в пламя дуги элементов малыми порциями из распылителя растворов солей элементов. При этом способе введения элементов обеспечивается широкий выбор элементов, используемых при определении температуры, создаются условия сохранения постоянства и обеспечивается возможность регулирования в значительных пределах концентрации атомов в пламени.

Распыленный до туманообразного состояния раствор направляется из стеклянного пульверизатора *1* в латунную трубку *2*, а затем в дугу *3* (рис. 1). Удовлетворительные результаты при введении раствора в пламя дуги были получены также при помощи наклонно поставленной трубки *5*.

Количество вводимого в дугу раствора регулируется либо путем изменения давления поступающего в распылитель воздуха, либо посредством поворота заслонки *4* в латунной трубке.

Взвешенные в воздухе частицы раствора при приближении к пламени испаряются и в пламя поступают мельчайшие частицы солей, что обеспечивает полноту их испарения в пламени. При нормальной работе пульверизатора при давлении воздуха в 0,5 атм в пламя дуги в секунду поступает ~0,001 мг солей совместно с 1 мг паров воды.

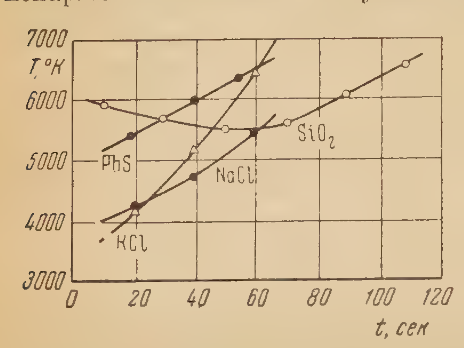



Рис. 2. Изменение температуры угольной дуги в процессе испарения KCl, NaCl, PbS и $SiO_2$ из канала анода

Измерение относительной интенсивности линий, излучаемых пламенем, при вдувании солей, а также после выключения распылителя указывает на то, что основное количество элементов (более 98 %) испаряется непосредственно в пламени дуги.

Измерение соотношения интенсивности линии Bi I 2938,32 и Bi I 2989,0 Å [6], а также V I 3185,4 и V II 3110,7 Å [7], выполненное В. М. Алексеевой, показало, что введение раствора в пламя обычно не приводит к заметному снижению температуры дуги даже в том случае, если в растворе присутствуют элементы с низкими значениями ионизационных потенциалов.

Фотографирование спектра центральной области пламени дуги производилось на кварцевом спектрографе средней дисперсии (ИСП-22) и автоколлимационном кварцевом спектрографе Хильгера. Переход от почернений линий к интенсивностям выполнялся по характеристическим кривым фотопластинок с учетом фона. Введение элементов в пламя производилось в количествах, при которых не проявлялся эффект их реабсорбции.

Из литературных данных о температуре угольной дуги видно, что в в ряде случаев найденные различными авторами значения температур сильно расходятся. Так, например, для случая испарения в сходных условиях NaCl из анода угольной дуги приводятся следующие значения температур: 3900° [3], 4527° [8], 5200° [6], 4600° [5], 4700° К [7].

Эти расхождения в оценке температур могут быть обусловлены, как это видно из рис. 2, например, быстрым испарением NaCl из канала электрода и соответственным быстрым повышением температуры дуги. В качестве примера такого повышения температуры при испарении хорошо летучих веществ на рис. 2 приводится также изменение температур дуги при испарении KCl и PbS, показывающее сильную зависимость результатов определения температуры от времени наблюдения. На рисунке показано также изменение температуры при испарении кварца в дуге, характерное для веществ со средней летучестью.

Представление о нарушении термических условий возбуждения в угольной дуге с изменением состава испаряемой пробы можно получить из ознакомления с рис. 3. Приводимые на этом рисунке температурные кривые охватывают эффективное по ванадию время горения дуги и относятся к случаю испарения из анода различных по составу проб, содержащих 0,3 % ванадия (в виде пятиокиси ванадия)*.

Ознакомление с кривыми на рис. 3 показывает сложный ход изменения температурных условий возбуждения в угольной дуге в процессе испаре-

* Под эффективным временем горения дуги подразумевается время, в течение которого в спектре пламени дуги наблюдается линия элемента [1].

ния пробы и возможность сдвига температур на 1000—2000°, что оказывает существенное влияние на условия излучения света линиями в различные моменты испарения проб. Поэтому определение средней за время эффективного горения дуги температуры далеко не всегда позволяет правильно учитывать влияние температуры на интенсивность линий.

Более надежным является сопоставление температурных кривых с кривыми изменения интенсивностей линий и выяснение, в каких температурных интервалах происходило главным образом излучение линий.

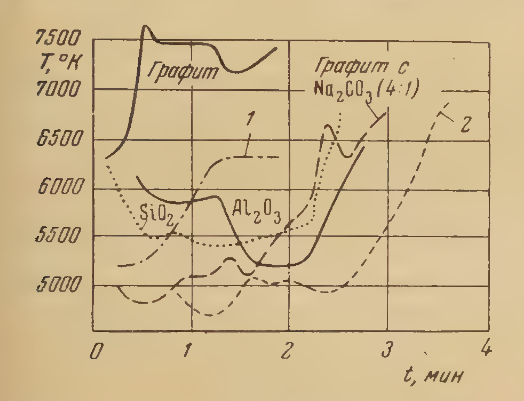



Рис. 3. Изменение температуры угольной дуги в процессе испарения проб различного состава из канала анода: *1* — смеси 18 % MgO + 18 % $Fe_2O_3$ + 18 % $Al_2O_3$ + 36 % $SiO_2$ + 10 % CaO; *2* — той же смеси, разбавленной $Na_2CO_3$ в соотношении 4 : 1

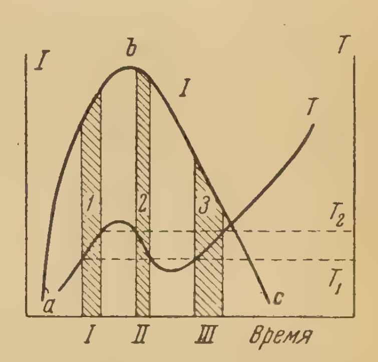



Рис. 4. Изменение температуры угольной дуги и интенсивности линии в процессе испарения пробы. $T_1$—$T_2$—интервал температур, в котором происходило излучение линии; *I*—*III*—интервалы времени, в которые происходило это излучение

Из рис. 4, на котором схематично представлены температурная кривая и кривая изменения интенсивности линии, видно, что, например, излучение света три раза происходило в интервале температуры от $T_1$ до $T_2$ — в отрезки времени *I*, *II* и *III*. Подсчет общей суммарной энергии излучения линии $\Sigma_A$ (площадь, ограниченная кривой *abc*) и суммарной энергии излучения $\Sigma_a$ за отрезки времени *I*, *II* и *III* (общая площадь *1* + *2* + 3) дает возможность вычислить для температурного интервала $T_2 - T_1$ относительную суммарную энергию излучения $\frac{\Sigma_a}{\Sigma_A} \cdot 100$.

Аналогичные вычисления, произведенные Т. И. Тарасовой для линии V I 3185,4 Å при помощи приведенных на рис. 3 температурных кривых, подтвердили, что температуры, при которых наблюдается наиболее интенсивное излучение линий, могут значительно отличаться от средних значений температур.

Найденное распределение относительных энергий излучения по температурным интервалам при испарении проб различного состава приводится в таблице. В ней даны также эффективное по ванадию время горения дуги, интервалы наблюдаемых изменений температуры и средние значения температур.

Известно, что температура пламени дуги в основном определяется ионизационным потенциалом и зависящей от скорости поступления элементов в пламя дуги концентрацией атомов в газовом облаке. Поэтому представляет несомненный интерес сопоставление летучести элементов в угольной дуге и ионизационных потенциалов последних и определение тех температурных изменений, которые могут происходить в угольной дуге при анализе руд и минералов.

Распределение относительных энергий излучения по температурным интервалам при испарении проб различного состава

| Состав испаряемого в дуге вещества | Эффективное по ванадию время горения дуги, сек. | Средняя температура дуги, °К | Интервалы изменения температуры дуги, °К | Распределение относительной суммарной энергии излучения $\Sigma_a/\Sigma_A$ по температурным интервалам, % | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Графит | 170 | 7100 | 6300 ÷ 7600 | — | — | — | — |
| Графит + $Na_2CO_3$ (4 : 1) | 210 | 5600 | 4800 ÷ 6700 | — | — | — | — |
| $SiO_2$ | 230 | 5700 | 5350 ÷ 6300 | — | 5350–5600 } 85% | 5600–5800 } 10% | 5800–6300 } 5% |
| $Al_2O_3$ | 230 | 5650 | 5200 ÷ 6500 | 5200–5400 } 59% | 5400–5650 } 21% | 5650–5800 } 10% | 5800–6500 } 10% |
| Смесь окислов* | 170 | 5900 | 5200 ÷ 6300 | 5200–5450 } 45% | 5450–5700 } 20% | 5700–5950 } 16% | 5950–6300 } 19% |
| Смесь окислов* + $Na_2CO_3$ (4 : 1) | 280 | 5250 | 4750 ÷ 6800 | 4750–4950 } 50% | 4950–5200 } 30% | 5200–5500 } 9% | 5500–6800 } 11% |

В периодической системе Менделеева, представленной на рис. 5, показано распределение элементов по их летучести в угольной дуге и по значениям потенциалов ионизации. Элементы, обладающие наибольшей летучестью и наименьшими ионизационными потенциалами и, следовательно, больше всего снижающие температуру пламени дуги, заштрихованы густой сеткой. Из сопоставления верхней и нижней частей рисунка видно, например, что непродолжительное и вместе с тем значительное понижение температуры дуги должно иметь место в присутствии щелочных элементов, а также таких редких элементов, как таллий, индий, галлий.

Следует, однако, отметить, что последние три элемента встречаются в рудах крайне редко и, подобно другим рассеянным и редким элементам (Hf, Re, Ge, Sc, Se, Te и др.), не могут влиять на температуру дуги при обычном анализе руд. Из рассмотрения следует также исключить летучие элементы с высокими значениями ионизационных потенциалов, сосредоточенные в правой части периодической системы, так как эти элементы практически не оказывают влияния на температуру пламени дуги.

На рис. 6 приведены ряды I—IX летучести элементов для наиболее распространенных групп минералов и руд, составленные с учетом сделанных замечаний; в этих рядах наиболее густо заштрихованы элементы с низкими ионизационными потенциалами, способные в зависимости от их положения в рядах вызывать значительное снижение температуры дуги. В рядах летучести выделены также (обведены жирными линиями) элементы, наиболее часто встречающиеся в рудах и минералах.

Наблюдения над изменением температуры дуги в процессе испарения указанных выше минералов и соединений элементов в дуге постоянного тока (10 А, 220 V) были выполнены в условиях, обычно применяемых при количественном анализе руд (испарение смеси пробы с графитом (1 : 1) из канала анода ϕ 2 мм, глубиной 5 мм при ϕ электрода 3,5 мм). Изме-

* $Al_2O_3$ — 18%, $MgO$ — 18%, $Fe_2O_3$ — 18%, $CaO$ — 10%, $SiO_2$ — 36%.

ение температуры дуги производилось преимущественно для хорошо етучих в дуге элементов, а также элементов с низкими ионизационными отенциалами. Результаты этих наблюдений, а также критическое сопотавление с ними литературных данных о температуре угольной дуги при спарении в ней соединений элементов позволили составить представлеие о возможных изменениях температуры дуги при испарении в ней укаанных выше наиболее распространенных групп минералов и руд. Полу-

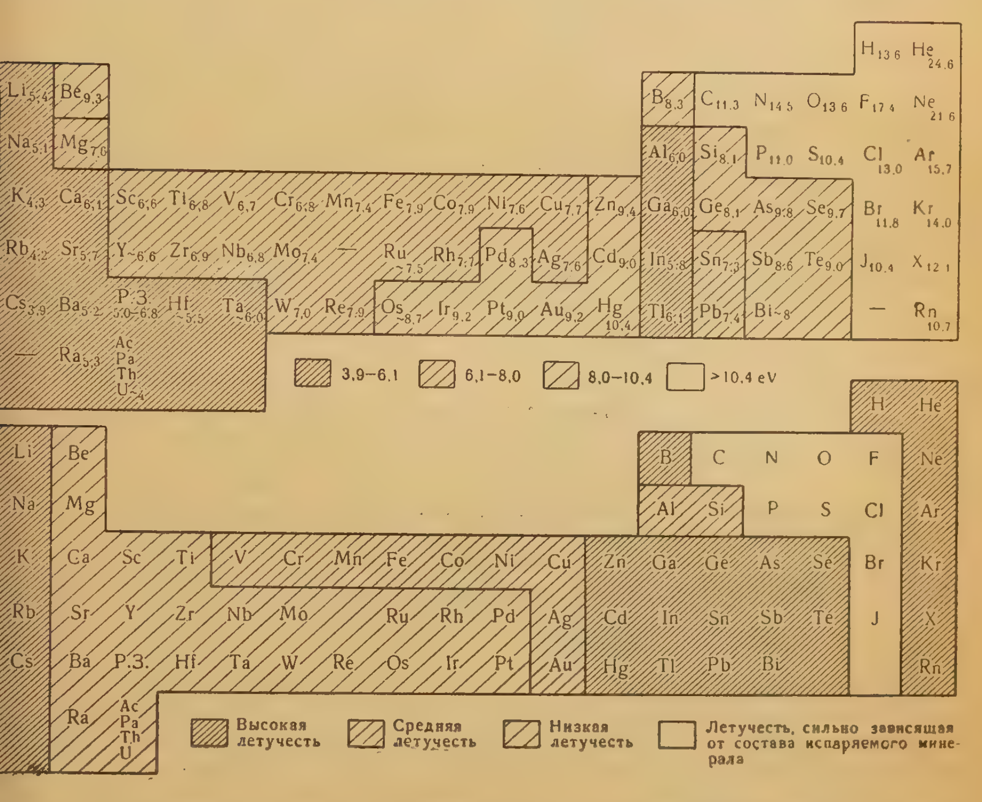



Рис. 5. Распределение элементов в периодической системе Менделеева по ионизационным потенциалам и по скорости поступления их в пламя дуги (летучести) из канала угольного электрода при анализе руд и минералов

ченные о температурных изменениях сведения представлены графически на рис. 7, где толстой чертой показана наиболее часто наблюдаемая температура дуги. Следует иметь в виду, что для заключительной стадии испарения руд и минералов характерно повышение температуры, достигающее своей максимальной величины в 7100—7400° К после полного испарения вещества. Это изменение температуры в самые последние моменты испарения пробы не принималось во внимание при составлении рис. 7.

Из рассмотрения последнего рисунка видно, что при анализе руд и минералов обычно приходится иметь дело с изменением температур в широком интервале — от 4700 до 5800—6500° К. При анализе природных вод, содержащих высокую концентрацию элементов щелочной группы, начальная температура горения дуги в начальное время испарения пробы часто не превышает 3700° К.

Мы уже обращали внимание на то, что введение в пробу соединений элементов с низкими значениями ионизационных потенциалов далеко не всегда гарантирует постоянство температуры дуги из-за фракционированного испарения элементов [1]. В практической работе обычно исполь-

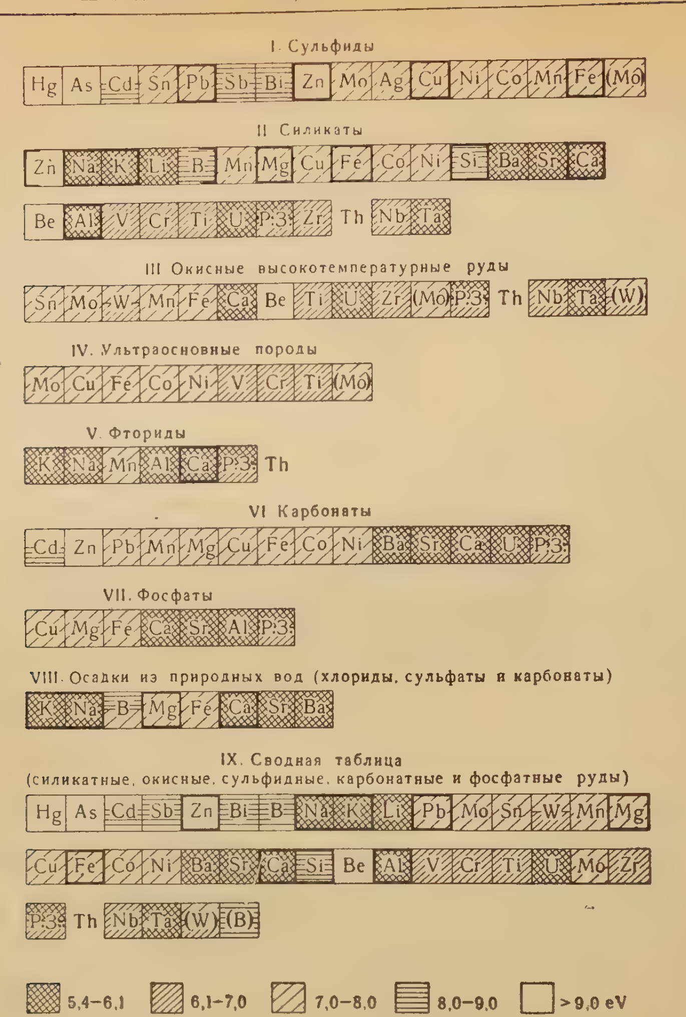



Рис. 6. Последовательность поступления элементов (ряды летучести) в пламя дуги из канала угольного электрода при анализе наиболее распространенных групп (I—VIII) минералов и руд. Штриховкой указаны ионизационные потенциалы элементов

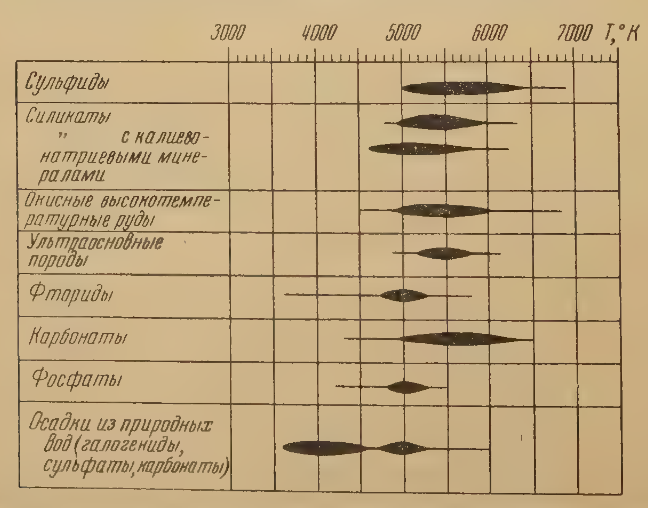



Рис. 7. Интервалы наблюдаемых изменений температуры дуги при испарении руд и минералов из канала угольного электрода

ются далеко не гомологичные аналитические пары линий, и следует изнать, что изменение температуры в угольной дуге, наряду с изменеем концентрации атомов в пламени, является одним из основных источков возникновения ошибок при анализе веществ переменного тава [9].

До тех пор, пока не будут найдены надежные способы стабилизации темратуры угольной дуги, а также снижения эффекта фракционированного арения в ней элементов, всегда возможно возникновение систематиких ошибок при анализе веществ переменного состава.

Наиболее надежным способом устранения этих ошибок является изнение в желательном направлении химического состава пробы перед анализом [1] и применение метода добавок [10].

Создание источников возбуждения спектра с постоянной темперарой и нахождение способов устранения эффекта фракционированго испарения в них веществ переменного состава (например введением цеств малыми, полностью испаряющимися, порциями) является актуальй задачей. Наряду с этим, не менее актуальной задачей является зработка быстрых спектро-химических методов подготовки проб к ктральному анализу.

Всесоюзный институт
минерального сырья

**Цитированная литература**

Русанов А. К., Спектральный анализ руд и минералов, стр. 42, 105.—Госгеолиздат, М., 1948.
Русанов А. К., Изв. АН СССР, Серия физич., 9, *6*, 707 (1945).
Семенова О. П., Изв. АН СССР, Серия физич., 9, *6*, 715 (1945).
Русанов А. К. и Алексеева В. М., Завод. лабор., *1*, 51 (1941).
Ornstein L., Brinkman H., Hengstum, Physica, 5, 145 (1938).
Соболев Н. Н., ЖЭТФ, 13, *5*, 130 (1943).
Шипицын С. А., Изв. АН СССР, Серия физич., 14, *5*, 677 (1950).
Мельченко В. С., Труды Сиб. физ.-тех. ин-та, *3*, 195 (1950).
Прилежаева Н. А., Труды Сиб. физ.-тех. ин-та, *32*, 15 (1953).
Прокофьев В. К., Фотографические методы количественного спектрального анализа, т. II.—ГТТИ, М.—Л., 1951.

---

В. В. НЕДЛЕР

## О ВЛИЯНИИ СОСТАВА ПРОБ НА ТОЧНОСТЬ СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА РУД

Широко применяющийся метод полного испарения пробы из углублея в электроде дуги не обеспечивает необходимой точности анализа руд. ичина этого лежит главным образом в неодинаковости химического и зического состава проб и плохой воспроизводимости условий испарения еделяемых компонентов и элементов сравнения.

С целью количественного учета величины возможных ошибок анализа за этих факторов мы провели серию опытов по изучению их влияния при еделении Pb, W, Cu, Sn и Bi в рудах. Пробы, содержащие указанные менты в виде окислов, делились для исследования на две части: одна авалась без изменения, а ко второй добавлялось 20 % NaCl. На спекграммах фотометрировались линии определяемых элементов, причем элемент сравнения условно было принято Sn. Результаты измерения ведены в таблице.

Мы обнаружили значительное смещение относительной интенсивти сравниваемых линий. Для учета части этого смещения, возникаю за счет изменения температуры и степени ионизации в межэлектрод пространстве, была измерена температура при помощи трех пар ли и вычислены были соответствующие ожидаемые смещения для изучав-

| Состав пробы | Концентрация суммы определяемых элементов, % | Число опытов | Логарифмы относительной интенсивности сравниваемых линий | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | Pb 2833 — Sn 2863 | W 2897 — Sn 2863 | Bi 2898 — Sn 2863 | Cu 2824 — Sn 2863 |
| $SiO_2$ + C . . . . . . . . . . | 0,39 | 15 | −0,35 ±0,03 | — | — | −0,21 ±0,02 |
| $SiO_2$ + C + NaCl . . . . . . | 0,39 | 15 | −0,08 ±0,04 | — | — | −0,26 ±0,02 |
| $SiO_2$ + C . . . . . . . . . . | 0,78 | 15 | −0,35 ±0,01 | −0,47 ±0,04 | −0,29 ±0,02 | −0,23 ±0,04 |
| $SiO_2$ + C + NaCl . . . . . . | 0,78 | 15 | −0,10 ±0,04 | −0,26 ±0,03 | −0,45 ±0,02 | −0,33 ±0,03 |
| $SiO_2$ + C . . . . . . . . . . | 1,17 | 15 | −0,33 ±0,02 | −0,45 ±0,05 | −0,33 ±0,03 | −0,25 ±0,01 |
| $SiO_2$ + C + NaCl . . . . . . | 1,17 | 15 | −0,13 ±0,02 | −0,12 ±0,03 | −0,53 ±0,02 | −0,32 ±0,02 |
| $SiO_2$ + C . . . . . . . . . . | 1,17 | 15 | −0,37 ±0,04 | −0,42 ±0,03 | −0,23 ±0,02 | −0,15 ±0,02 |
| $SiO_2$ + C + NaCl . . . . . . | 1,17 | 15 | −0,10 ±0,03 | −0,19 ±0,04 | −0,55 ±0,04 | −0,33 ±0,03 |

шихся пар линий. Однако и по[...] внесения всех поправок все же оста[...] ся смещение относительной интенс[...] ности, различное для разных э[...] ментов.

Производя опыты с фотографи[...] ванием спектра испаряющейся про[...] на движующуюся пластинку (разве[...] ка), можно убедиться, что при [...] бавке NaCl к пробам скорость [...] парения различных элементов силь[...] меняется. Чем больше изменяет[...] скорость испарения элемента при [...] бавке NaCl, тем сильнее изменяет[...] и относительная интенсивность [...] линий по сравнению с интенсив[...] стью линий других элементов.

Процесс перехода из твердой [...] зы в газообразную и возбужде[...] спектра в дуге резко отличается от [...] же процессов в искре и искропод[...] ном разряде между металлически[...] электродами. В то время как в посл[...] нем случае газы вырываются с [...] верхности электрода с температу[...] 10 000° и остывают по мере удале[...] от его поверхности, при испаре[...] проб в дуге газы выходят с поверх[...] сти расплава с температурой, не п[...] вышающей 2000—3000° К. Соверш[...] но очевидно, что при этом дале[...] не все количество испаряющи[...] газов попадает в область светящег[...] канала дуги. В зависимости от из[...] нения скорости испарения меняе[...] доля испаряющихся газов, прохо[...] щая через эту область, и соответств[...] но изменяется суммарная энер[...] излучения линии каждого компоне[...] за время экспозиции. Все изложен[...] подтверждается описанными вы[...] опытами.

Очевидно, что изменения ско[...] сти испарения могут возникать [...] только за счет появления в пр[...] примесей, изменяющих режим ис[...] рения, но и за счет блуждания раз[...] да по стенкам электрода, локаль[...] разогревов пробы и т. п. Все [...] приводит к изменению относитель[...] интенсивности сравниваемых на [...] топластинке линий и, следовател[...] к ошибкам анализа. Очевидно, [...] устранения этих ошибок след[...] искать новые, свободные от ука[...] ных выше недостатков, методы вв[...] пия проб в источники возбужде[...]

Т. Н. ЖИГАЛОВСКАЯ

## ОБ АБСОЛЮТНОЙ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Определение редкоземельных элементов по эмиссионным спектрам, особенно на приборах средней дисперсии, не получило распространения из-за многолинейности спектров этих элементов и сравнительно низкого предела абсолютной чувствительности анализа. В связи с этим нами были поставлены опыты по выяснению пределов абсолютной чувствительности определения редкоземельных элементов и для сравнения некоторых других элементов, имеющих заполненные *s*- и *d*-уровни. Опыты производились с угольной дугой переменного тока, возбуждаемой по схеме Н. С. Свентицкого на спектрографе ИСП-22. Тонкая пленка окислов элементов наносилась на поверхность угольных электродов. Исследовались элементы с заполненными *s*-уровнями — Mg, Ca, Sr, Ba, с заполняющимися *d*-уровнями — Cr, Nb и W; Mn, Mo, Re, Y, La и с заполняющимися *f*-уровнями — Ce, Pr, Nd, Sm, Yb. В результате опытов можно сделать следующие выводы.

1. Предел абсолютной чувствительности зависит от положения элемента в таблице Менделеева. При данном значении квантового числа $l$ предел чувствительности увеличивается с увеличением квантового числа $n$. При данном значении $n$ и $l$ предел чувствительности тем выше, чем больше число электронов внешней оболочки отличается от числа, необходимого для того, чтобы внешняя оболочка была заполнена полностью или заполнена наполовину. Для исследованных редкоземельных элементов предел абсолютной чувствительности тем меньше, чем меньше значение квантового числа $l$ основного терма.

2. Предел абсолютной чувствительности определения редкоземельных элементов в значительной степени зависит от наличия в пробе других элементов. При больших содержаниях в пробе NaCl и KCl (~ 5 мг) чувствительность понижается примерно в 100 раз. Присутствие в пробе AgCl увеличивает чувствительность анализа редкоземельных элементов при испарении тонких пленок примерно в 2 раза.

Значительное повышение чувствительности (примерно в 100 раз) наблюдалось при добавлении к пробе $NH_4NO_3$ в количестве 50% от веса пробы и AgCl в количестве до 5 % от ее веса. При этом предел абсолютной чувствительности Ce, Pr, Nd оказывался порядка $10^{-3}$ %.

Геологический институт
АН Таджикской ССР

---

В. В. ХОХЛОВ, В. Н. ПРОТОПОПОВ, Л. И. ДЕНИСЕНКО,
Е. Я. СМИРНОВА и З. Г. ТИМОНИНА

## МЕТОДИКА ПОЛУКОЛИЧЕСТВЕННОГО СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА НА 40—50 ЭЛЕМЕНТОВ В ГОРНЫХ ПОРОДАХ

Метод ослабления линии, разработанный во ВСЕГЕИ М. М. Клером*, благодаря простоте и доступности освоения нашел практическое применение в геологоразведочном деле при поисках и разведке полезных ископаемых в ряде геологических учреждений, в экспедициях и партиях.

* Работа доложена автором на VIII Всесоюзном совещании по спектроскопии, см. Изв. АН СССР, Серия физич., 18, 2, 291 (1954).

При решении отдельных вопросов даваемая точность метода (порядок концентраций) часто не удовлетворяет требованиям геологов, минералогов, петрографов и химиков. В связи с этим коллектив спектральной лаборатории Института в течение трех последних лет выполнил работу по повышению точности применяемого метода.

Экспериментальные данные, полученные нами для большого числа определений, показывают, что влияние основы при анализе различных пород имеется, но не столь существенное, чтобы очень резко изменять оценку содержаний определяемых элементов. Это подтверждается характеристикой точности определения Bi, Sn, Y, Pb, Mo в граните, пегматите, граните рапакиви, доломите, кальците, диабазе, нефелиновом сиените, скарне, перидотите, диопсиде, где для определения концентрации использовался один градуировочный график для каждого элемента. В среднем вероятная (относительная) погрешность анализа составила $\pm 43{,}1$ % (для концентраций в пределах 0,001 ÷ 0,1 %).

На основании достаточно большого числа определений (несколько сот) мы получили характеристику точности метода по сравнению с данными химического анализа для широкого интервала концентраций (учет ошибки химического анализа не производился). Средняя арифметическая ошибка определения равна 60 %; это дает значительно бóльшую точность оценки содержаний по сравнению с дававшимися ранее интервалами концентраций (0,001 ÷ 0,01; 0,01 ÷ 0,1 и т. д.). Условия, при которых возможно получение такой точности, не усложняют методики и в общем виде сводятся к следующему:

1) эталоны следует приготовлять на основе природных соединений для типичных пород по группам элементов, генетически связанных между собой;

2) для определения содержаний в больших пределах концентраций нужно использовать градуировочные графики для линий разной чувствительности;

3) содержание исследуемых элементов нужно определять непосредственно по градуировочному графику в прямолинейной его части.

Для правильного освоения и применения этого метода в геологических организациях нами предлагается инструкция по приближенному количественному спектральному анализу на 40—50 элементов в горных породах. К инструкции изготовлен атлас спектральных линий. Точное положение аналитических линий в атласе воспроизведено спектрографом ИСП-22.

Всесоюзный научно-исследовательский
геологический институт

---

М. М. КЛЕР

# МЕТОДИКА ПРИБЛИЖЕННОГО КОЛИЧЕСТВЕННОГО СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА

При анализе природных образований и окислов элементов на примеси нами используется дуга переменного тока с силой тока до 20 А. Навеска пробы 20 мг полностью испаряется из канала угольного электрода. Вероятная ошибка, вычисленная по воспроизводимости результатов при определении Sn, Y и других элементов в гранитах, составила $\pm 13$ % при условии визуальных отсчетов интенсивности линий до 0,1 ступени. Точность приближенного количественного анализа может резко ухуд-

шиться при исследовании проб различного типа, так как при этом происходит смещение градуировочных графиков. Нами изучался вопрос о положении аналитических графиков, их углах наклона и сдвигах для случая анализа окислов элементов на примеси. Всего было исследовано 16 элементов в пяти основах ($SiO_2$, CaO, $Al_2O_3$, ZnO и порошок угля). Среднее значение угла наклона графиков для исследованных аналитических линий для всех пяти основ составило 34,°3. Отклонения от среднего угла наклона при определении каждого элемента по одной линии в разных основах незначительно — в среднем до 1°,6. Явление параллельного смещения аналитических графиков при анализе порошковых проб обнаружилось нами при изучении положения этих графиков. В монографии Гарвея (1950 г.) рекомендуются два постоянных угла наклона графиков: для резонансных линий 33°,7 и для линий нерезонансных (с высоким нижним уровнем) угол 45°. Первый угол графика оказался очень близким по своему значению к полученному нами. Другой угол нашим фактическим материалом не подтвердился, как и не подтвердилась высказанная Гарвеем гипотеза относительно зависимости угла наклона градуировочного графика от типа линий (энергии нижнего уровня). Это проверено нами на примере 140 аналитических градуировочных графиков для 27 различных химических элементов при определении их в окиси цинка. Среднее значение угла наклона графиков для резонансных линий и линий с энергией нижнего уровня до 1 eV (112 линий) было нами найдено равным 32°,8, а для 29 линий с высоким нижним уровнем было равно 32°,0. Составление таблиц поправок-множителей для корректировки параллельного сдвига графиков нами ведется, однако оно очень трудоемко и эти таблицы пригодны для анализа лишь типичных проб. Для получения постоянного аналитического графика, пригодного для приближенного количественного анализа элемента, независимо от того, в какой основе он определяется, мы применили метод введения новой основы (разбавления пробы) и метод стабилизации температуры пламени дуги (введением натрия). Комплексное применение этих двух методов позволило получить общий график для определения любого из элементов (Bi, Cd, Mo, As, Sn, Sb, Pb, Ag и P) в различных основах (окислах).

На основании накопленного опыта работы нами составлены таблицы аналитических спектральных линий с разностями длин волн линий мешающих элементов.

Химический факультет
Ленинградского гос. университета
им. А. А. Жданова

---

Ю. А. ШЕРСТКОВ

## О ВНЕДРЕНИИ КОЛИЧЕСТВЕННОГО СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА В СИСТЕМЕ ГЕОЛОГИИ

При анализе руд наибольшее влияние на вид спектра оказывают физико-химические свойства проб.

С этим явлением мы встретились при разработке методики количественного анализа известняков на Si, Al и Fe. Использовался метод брикетирования с графитом с применением искры по схеме Райского. Мы заметили, что при искусственном введении в известняки третьих компонентов наблюдается изменение результатов анализа в зависимости от минерального состава примесей.

Наши наблюдения еще раз подтверждают, что основная трудность количественного спектрального анализа руд и горных пород обусловлена зависимостью вида спектра от минералогического состава проб. Устранить эти трудности можно переводом проб в растворы.

Теоретические представления по этому вопросу, развитые В. В. Налимовым и К. И. Ионовой, имеют поэтому большое практическое значение. Одним из возможных вариантов внедрения количественного спектрального анализа в системе геологии является использование аликвотных частей раствора после отделения кремнекислоты при полном химическом анализе руд и горных пород.

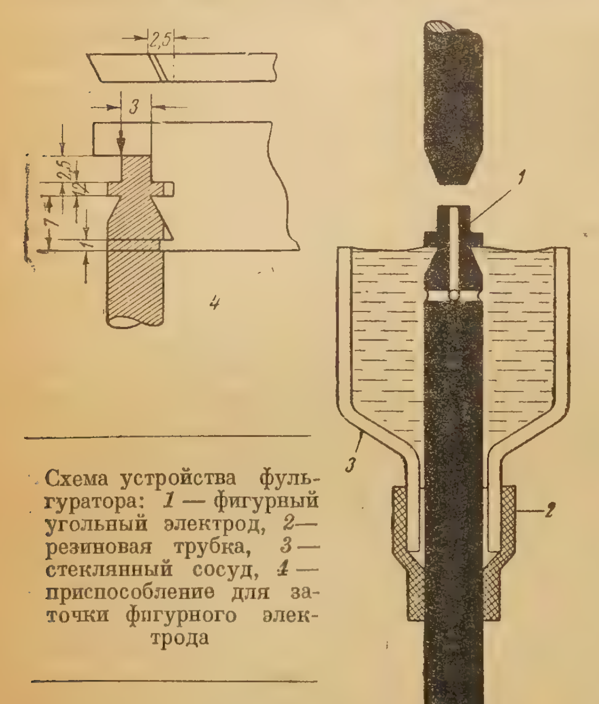



Схема устройства фульгуратора: 1 — фигурный угольный электрод, 2 — резиновая трубка, 3 — стеклянный сосуд, 4 — приспособление для заточки фигурного электрода

Мы использовали эти соображения при разработке метода анализа огнеупорных глин (шамота) на Fe, Ti, Ca и Mg.

Был применен специальный фульгуратор (см. рисунок).

Спектры растворов снимались на спектрографе ИС П-22 при ширине щели 0,03 мм. Применялось освещение щели трехлинзовым конденсором. Источник возбуждения — генератор ИГ-2; индуктивность была равна 0,01 μH, емкость 0,01 μF, величина аналитического промежутка 2,5 мм, вспомогательного — 3 мм.

Аналитические пары линий приведены в табл. 1. Элементом сравнения служил кобальт. В 20 мл раствора пробы вводилось 5 мл 7%-ного раствора $CoCl_2$.

Графики строились по методу трех эталонов при помощи искусственно приготовленных стандартных растворов. Применялись диапозитивные пластинки 0,7 единиц ГОСТ. Время обжига—30 сек, экспозиция —1 мин.

Таблица 1

**Интервалы определяемых концентраций лементов и аналитические пары линий**

| Длина волн, Å: элементов | Длина волн, Å: кобальта | Интервалы концентраций, % |
|---|---|---|
| Fe II 2599,39 | I, II 2648,63 | 1 ÷ 10 |
| Ti II 3349,04 | I 3354,38 | 0,6 ÷ 2,5 |
| Ca II 3968,47 | I 3894,08 | 0,05 ÷ 1,5 |
| Mg II 2802,7 | II 2663,68 | 0,05 ÷ 1,2 |

Таблица 2

**Воспроизводимость результатов спектрального анализа**

| № пробы | Содержание, %: $TiO_2$ | $Fe_2O_3$ | MgO | CaO |
|---|---|---|---|---|
| **По паспорту** | | | | |
| 55 | 1,33 | 1,56 | 0,84 | 0,47 |
| **Найдено спектральным методом** | | | | |
| 1 | 1,33 | 1,53 | 0,85 | 0,41 |
| 2 | 1,33 | 1,62 | 0,81 | 0,54 |
| 3 | 1,38 | 1,64 | 0,87 | 0,49 |
| 4 | 1,19 | 1,52 | 0,80 | 0,47 |
| 5 | 1,25 | 1,60 | 0,84 | 0,45 |
| 6 | 1,26 | 1,67 | 0,93 | 0,47 |
| 7 | 1,26 | 1,55 | 0,84 | 0,43 |

ектры каждого раствора фотографировались дважды при помощи ного и того же фигурного электрода; раствор и верхний электрод при вторной съемке заменялись. При таком способе возбуждения спектров створов для всех выбранных пар линий $\Delta S$ колебалось в среднем $\pm 0{,}01-0{,}02$.

Воспроизводимость анализа проверялась на стандартном образце 55. В табл. 2 приведены результаты анализа.

На основании сравнения результатов химического и спектрального ализов по образцу № 55 точность спектрального анализа в определе-и кальция и магния оказывается значительно выше химической.

---

А. В. КОЗЛОВА и П. Д. КОРЖ

## ЛИЯНИЕ ГРАФИТА ПРИ СПЕКТРАЛЬНОМ АНАЛИЗЕ СПЛАВОВ

Влияние третьих элементов, наблюдаемое при спектральном анализе лавов, обусловлено процессами, происходящими на металлических ектродах, и условиями возбуждения атомов элементов в плазме источ-ка.

Влияния, вызываемые первыми процессами, до некоторой степени мо-т быть снижены, если создать условия для одновременного поступления ех элементов с анализируемой пробы. Последнее может быть достиг-то путем разбавления порошка пробы порошком графита и испарением еси из канала угольного электрода в дуге переменного тока.

Роль графитового порошка здесь сводится к следующему. При от-тствии графита в пробе вещество плавится, образуя каплю. Температура пли зависит не от силы тока, а от состава плавящегося вещества и

**Интервал концентраций некоторых элементов в сплавах**

| Наименование сплава | Концентрация, % | | |
|---|---|---|---|
| | Cr | Ni | Mn |
| Нержавеющие стали . . . . . . | 17 ÷ 25 | 8 ÷ 20 | 0,8 ÷ 1,6 |
| Хромоалюминиевые сплавы . . | 12 ÷ 25 | 0,2 ÷ 0,4 | 0,5 ÷ 1,6 |
| Нихромы . . . . | 15 ÷ 22 | 60 ÷ 80 | 0,4 ÷ 1,2 |

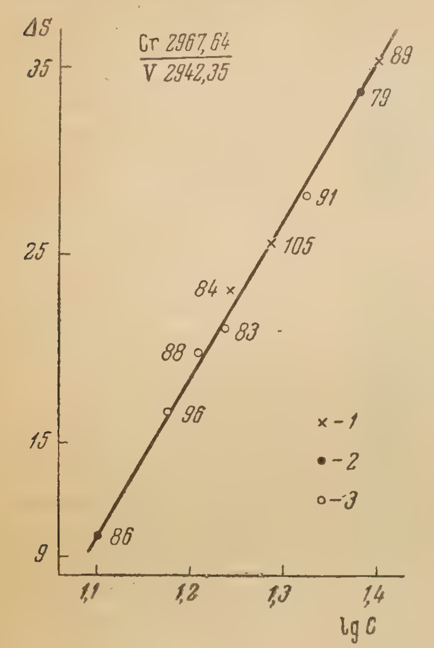
тается намного ниже температуры плазмы. Происходит фракциониро-нное испарение составляющих пробы, в результате чего состав плаз-ı не будет отражать состава пробы.

В случае присутствия графитового порошка в пробе вещество испа-ется без образования капли; температура электрода повышается и со-аются условия для более одновременного поступления в плазму эле-нтов, входящих в состав малолетучих и легколетучих окислов. Это лжно ослабить влияние валового состава пробы.

Такой способ введения сплава в источник дуги переменного тока опро-ван нами для разных марок нержавеющей стали, хромоалюминиевых

сплавов и нихромов. Интервал концентраций некоторых элементов в этих сплавах приведен в таблице.

Из порошка сплава, соли ванадия ($(NH_4)VO_3$) как внутреннего эталона и графитового порошка, просеянного через сито в 200 меш, составлялась смесь в отношении 1 : 1 : 2. Тщательно перемешанная смесь помещалась в канал угольного электрода, являющегося нижним электродом дуги переменного тока; глубина канала 1,5 мм, диаметр 1,5 мм и толщина его стенки 0,2—0,3 мм. Вторым электродом служил спектрально чистый угольный стержень.




Градуировочный график для определения содержания Cr в нержавеющих сталях (*1*), хромоалюминиевых сплавах (*2*) и нихромах (*3*)

Фотографирование спектров производилось на диапозитивных пластинках при силе тока дуги 7 А. Экспозиция определялась временем полного сгорания смеси и равнялась 1,5—2 мин.

На рисунке приведен график, на котором показано распределение точек по хрому для нержавеющих сталей, хромоалюминиевых сплавов и нихромов. Подобная картина получена и для марганца. Точки для всех проб этих сплавов хорошо располагаются на одной прямой, в то время как при обычно принятых способах испарения вещества с электродов для этих сплавов градуировочные графики строятся по эталонам для каждого типа сплава отдельно.

Магнитогорский
горно-металлургический институт

---

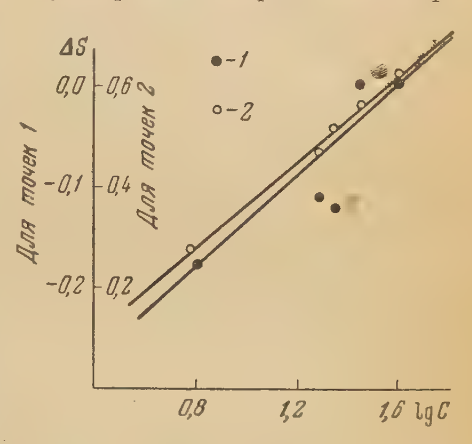
К. З. ФИНКИН

## ВЛИЯНИЕ ГРАФИТОВОГО ПОРОШКА ПРИ СПЕКТРАЛЬНОМ АНАЛИЗЕ РУД

При спектральном анализе руд, кроме погрешностей, обусловленных неравномерностью распределения элементов во всей массе пробы, часто встречаются еще погрешности, появляющиеся вследствие влияния молекулярного состава основного компонента руды. Этими и рядом других факторов объясняется сложность, и часто невозможность, проведения анализов руд разных месторождений и даже руд одного месторождения единым методом.

Известно, что вещество пробы при испарении руды из канала угольного электрода превращается в расплавленную каплю, с поверхности которой происходит фракционированное испарение отдельных компонентов руды. При этих условиях особенно сильно проявляется влияние молеку-

лярного состава основного компонента руды и влияние других факторов, порождающих ошибки при анализе. Эти влияния в значительной степени могут быть устранены, если испарять руду из канала угольного электрода в смеси с графитовым порошком. Присутствие графитового порошка в смеси, как известно, разъединяет частички руды и предотвращает сплавление микрокапель в одну макрокаплю. При этом скорость испарения руды увеличивается за счет увеличения суммарной поверхности микрокапель по сравнению с поверхностью одной капли и увеличения упругости пара над мелкими каплями по сравнению с упругостью пара над крупными.




Градуировочные графики для определения Si в марганцевой руде: *1* — без примеси графитового порошка, *2* — с примесью графитового порошка к руде в отношении 1 : 1

В отсутствие графитового порошка не исключена возможность наличия окислов в расплавленной капле. При наличии же графита в состав микрокапли практически входят свободные элементы без окислов.

Начиная с отношения 1 : 1, между порошком руды и порошком графита уже обеспечивается равномерное и однородное испарение всей массы смеси. При этом часто создаются примерно одинаковые условия для поступления в дугу одного и того же элемента из проб с различным химическим и молекулярным составом.

Влияние графитового порошка проверялось при определении Mn (20,5 ÷ 52 %) и Si (6,3 ÷ 41 % $SiO_2$) в марганцевых рудах трех различных месторождений и Fe, Si и Al, в железных рудах Урала, Керчи, Криворожья и т. д. В качестве источника возбуждения была использована активизированная дуга по схеме Свентицкого. Сила тока равнялась 6,5 — 7 А. Электродами служили спектрально чистые графитовые стержни. Графики строились в координатах $\Delta S$ — $\lg C$ по методу трех эталонов. Внутренним стандартом служил Ni, вводившийся в руду в виде $NiCO_3$. Усредненная проба руды измельчалась до 200 меш, и к ней, в отношении 1 : 1, добавлялся внутренний стандарт такой же степени измельчения. К полученной смеси в отношении 1 : 1 добавлялся графитовый порошок.

Анализируемые руды резко отличались минералогическим составом, физическими и химическими свойствами. В качестве примера на рисунке приведены градуировочные графики, построенные для случая определения Si в марганцевых рудах при испарении порошков в присутствии и отсутствие графита.

Как следует из этих графиков, в присутствии графитового порошка точки хорошо ложатся на градуировочный график.

В заключение следует указать, что результаты этих исследований могут лечь в основу разработки новых, более общих методов спектрального анализа руд.

Магнитогорский
горно-металлургический институт

А. М. ШАВРИН

## СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ПОРОШКОВ ПО ОДНОМУ ЭТАЛОНУ

Ранее нами уже было показано, что, применяя метод разбавления, определение ванадия в рудах можно производить по одному градуировочному графику, независимо от состава анализируемых проб [1]. Этот график может быть построен (под углом 45°) по одному эталону, если концентрации ванадия достаточно малы (реабсорбция линий ванадия отсутствует) и если произведен учет непрерывного фона.

Возможность построения градуировочного графика по одному эталону была проверена экспериментально на четырех эталонах (различающихся только содержанием ванадия) следующего состава: 1) $SiO_2$.aq + 0,025% V + 0,5% Mo; 2) $SiO_2$.aq + 0,05% V + 0,5% Mo; 3) $SiO_2$.aq + 0,1% V + 0,5% Mo и 4) $SiO_2$.aq + 0,2% V + 0,5% Mo. Условия фотографирования были подобраны так, чтобы спектр имел значительный фон, интенсивность которого можно было бы определять по той же характеристической кривой, что и интенсивность спектральных линий. Спектры фотографировались на диапозитивных пластинках чувствительностью 3° по ГОСТ. Эталоны сжигались в дуге переменного тока при силе тока 5 ± 0,5 А. Проба эталонов насыпалась в углубление нижнего медного электрода. Щель спектрографа 0,03 мм; время экспозиции 30 сек. Фотометрировались линии ванадия 3110,71 и молибдена 3112,12 Å.

Градуировочный график, построенный в координатах $\lg I_V/I_{Mo}$ и $\lg C$, с учетом фона и $\gamma$ фотопластинки, имел прямолинейный вид с углом наклона 45°.

Таким образом, было проверено отсутствие реабсорбции линии ванадия 3110,71 Å в пределах концентрации 0,025 ÷ 0,20% и показана возможность проведения градуировочного графика по одному эталону под углом 45°. Возможность спектрального анализа порошков по одному эталону была проверена на примере определения ванадия в медистых песчаниках. Погрешность определения не превышала ± 10% к определяемой величине.

Молотовский гос. университет
им. А. М. Горького

**Цитированная литература**

1. Шаврин А. М., Завод. лабор., *1*, 66 (1949); Изв. АН СССР, Серия физич., 14, *5*, 673 (1950).

---

Л. А. СПЕКТОРОВ, И. К. КЛАВДИЕНКО и А. И. ПОГУЛЯЕВА

## ВЛИЯНИЕ НЕКОТОРЫХ ВЕЩЕСТВ, ПРИСУТСТВУЮЩИХ В ПРОБЕ, НА ИНТЕНСИВНОСТЬ ЛИНИЙ МОЛИБДЕНА, ИНДИЯ, ТАЛЛИЯ

Исследовалось влияние добавок соединений металлов: K, Na, Li, Ba, Sr, Al, Zn, Cd, Hg, Cu, Fe на интенсивность ряда линий Mo, In, Tl, находящихся в соединениях $MoS_2$, $InCl_3$, $Tl_2SO_4$. Для этой цели в канал угольных электродов набивалась смесь угольного порошка с исследуемым веществом, содержащая добавку или без нее.

Для смесей с $MoS_2$ бралась навеска в 20 мг и глубина набивки 8 мм, для смесей с $InCl_3$ и $Tl_2SO_4$ — 30 мг и глубина набивки 12 мм.

Спектры возбуждались генератором ДГ-1 при силе тока 5 А и фотографировались на спектрографе ИСП-22. Экспозиция для полного испарения

разцов с Mo — 6 мин, с In и Tl — 3,5 мин. Спектрограммы обрабатыва-сь на микрофотометре МФ-2.

Исследованиями было установлено:

1) добавки легко ионизирующихся веществ (K, Na и других) вызывают иление линий Mo 3902, 3194, 3170, 3158, 3132 Å, которое, по всей види-сти, связано с уменьшением непрерывного фона и полос CN в области )0 Å и выше;

2) добавки Sr, Li, Ba вызывают несколько меньшее усиление линий Mo; бавки остальных элементов вызывают некоторое ослабление линий Mo;

3) наибольшее усиление линий In и Tl также вызывают добавки K, , Li; добавки металлов Fe и Cu существенного изменения в интенсив-сти линий In и Tl не вызывают.

Следует отметить, что на изменение интенсивностей линий Mo, In и значительно влияет реабсорбция, вследствие чего одна и та же добавка зывает у разных линий одного и того же элемента различное изменение тенсивности.

Видимое увеличение интенсивностей линий Mo, In и Tl, вызываемое бавками щелочных металлов, может быть использовано для аналити-ских целей.

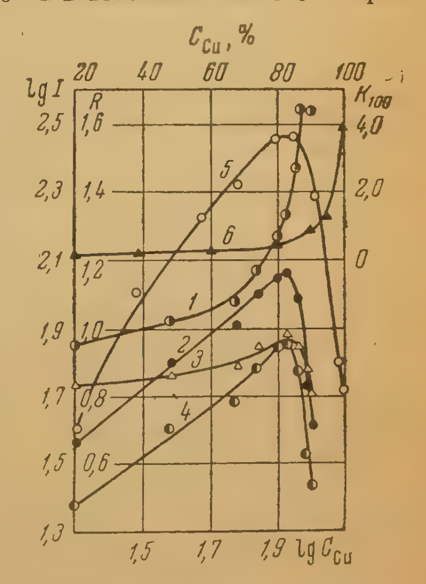
Киргизский гос. университет

---

Н. К. РУДНЕВСКИЙ и Г. И. ГОЛИЦЫН

# ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАВИСИМОСТИ ИНТЕНСИВНОСТИ ЛИНИЙ МЕДИ И НИКЕЛЯ ОТ КОНЦЕНТРАЦИИ ИХ В МЕДНО-НИКЕЛЕВОМ СПЛАВЕ

Исследовались медно-никелевые сплавы, содержащие 1 ÷ 79% ни-ля, 0,2% марганца и 0,15÷0,40% железа. Для придания сплавам нородного строения их обжигали при 700° С в течение 4 час [1]. Верх-й и нижний электроды брались из одного ого же сплава в виде стержней ф 8 мм и иной 14 см. Оба электрода затачива-сь по шаблону на конус с притупленным нцом. Источник — дуга переменного тока и силе тока 5 А и межэлектродном про-кутке 2 мм. Спектры фотографировались спектрографе ИСП-22 при экспозиции сек без предварительного обжига. Фото-трирование производилось на микрофо-




. 1. Зависимость интенсивности линий (lg $I$) от центрации меди в сплаве (lg $C_{Cu}$): 1 — линии II 2369, 89, 2 — Cu I 3093,99, 3 — Cu I2492,15, Cu I 3073,8Å; 5 — зависимость относитель- интенсивности ($R$) линий Cu I 3093,99 и I 2492,15Å от концентрации меди в сплаве, зависимость коэффициента теплопроводности при 100°С от концентрации меди в сплаве

иетре МФ-2. Полученные результаты даны в виде графиков для линий ме-на рис. 1 и для линий никеля на рис. 2. Интенсивность дуговых линий ме-(кривые 2, 3 и 4) проходит через максимум примерно при 80÷85% меди

в сплаве. Интенсивность искровых линий меди (кривая *1*) возрастает в всем исследуемом интервале концентраций. Особенно сильное возраста ние интенсивности искровых линий наблюдается в интервале 80 ÷ 100% меди в сплаве. Относительная интенсивность линий Cu I 3093,99 и Cu 2492,15 Å (кривая *5*) также весьм существенно изменяется, проход через максимум в области концен трации 80÷85 % меди в сплаве.

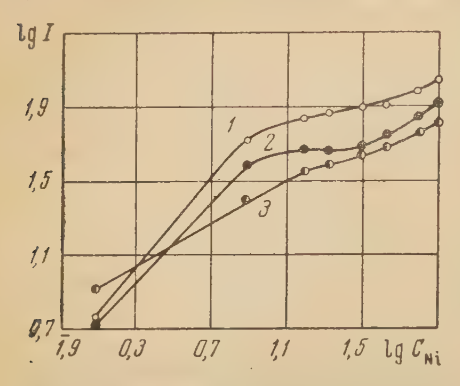



Рис. 2. Зависимость интенсивности линий никеля от концентрации никеля в сплаве: *1* — Ni I 3080,76, *2* — Ni II 2416,14, *3* — Ni I 3050,82 Å

Зависимость интенсивности дуго вых и искровых линий никеля от кон центрации никеля в сплаве имее ряд особенностей. Так, например тангенс угла наклона прямой для ду говой линии Ni I 3080,76 Å (кри вая *1*) в интервале 1 ÷ 8% никел превышает единицу и нескольк больше, чем для искровой лини Ni II 2416,14 Å (кривая *2*). Интересн возрастание концентрационной чув ствительности для дуговой и искрово линий никеля в области 30 ÷ 80% никеля в сплаве. Наибольшую кон центрационную чувствительность имеют пары линий, в которых за ли нию сравнения взята искровая линия меди. Наблюдаемое изменение от носительной интенсивности линий Cu I 3093,99 и Cu I 2492,15 Å не може быть обусловлено только изменением температуры дуги. Действительно если принять для медной дуги $T = 6000°$ K и определить по изменени интенсивности возможное изменение температуры для интервала 80 ÷ ÷100 % меди в сплаве, то получим $\Delta T \approx 6600°$ K. Такое изменение тем пературы дуги, конечно, не соответствует действительности. Можно по казать, что относительная интенсивность $R$ двух дуговых или искровы гомологичных линий одного и того же элемента с различным коэффициен том $b$, характеризующим реабсорбцию линий, будет зависеть от числа ато мов $N$ этого элемента в газовом облаке источника:

$$R = A \cdot N^{(b_1 - b_2)},$$

Линии Cu I 3093,99 и Cu I 2492,15 Å в достаточной степени удовле творяют этому условию. Поэтому кривая *5* на рис. 1 отражает изменени в газовом облаке дуги числа атомов меди, поступающих из сплава с ра личной концентрацией меди. Таким образом, изменение интенсивност дуговых линий меди следует за изменением количества меди, поступаю щего в дугу. Для линии Cu I 2492,15 Å (кривая *3*) изменение интенси ности выражено слабее, чем для линий Cu I 3093,99 и Cu I 3073,8 Å (кри вая *2* и *4*). Это объясняется тем, что линия Cu I 2492,15 Å, имеющая нор мальный нижний уровень, подвержена в большей степени реабсорбци Резкое возрастание интенсивности искровых линий меди при увеличени содержания меди в сплаве с 80 до 100%, повидимому, связано с заме ным возрастанием для этого интервала концентраций температуры дуг

Как и в случае Al-Si-сплавов [2], особенности поступления вещ ства Cu-Ni-сплава существенно определяют интенсивность лини меди и никеля. Установленные особенности поступления веществ Cu-Ni-сплава*, повидимому, связаны с изменением теплопроводност сплава. На рис. 1 (кривая *6*) для сравнения приводится зависимост коэффициента теплопроводности $K$ при 100° C [3] и относительной инте

* См. доклад Н. К. Рудневского, А. И. Матюнина и Е. С. Обуховой в этом же н мере журнала, стр. 125.

вности линий Cu I 3093,99 и Cu I 2492,15 Å (кривая 5), характеризую-
ей поступление меди в облако дуги, от концентрации меди в сплаве.
ак видно, теплопроводность сплава резко падает при изменении концен-
ации меди в сплаве со 100 до 85%, что приводит к более значительному
греванию и испарению вещества сплава в местах сосредоточения дуги.

Выражаем благодарность В. К. Прокофьеву и С. Э. Фришу за интерес
ценные советы, высказанные при обсуждении работы.

Научно-исследовательский
институт химии
при
Горьковском гос. университете

**Цитированная литература**

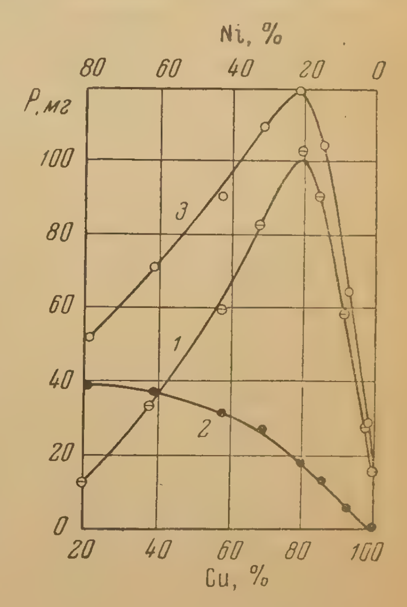
Курнаков Н. С., Собрание избранных работ, т. 2, стр. 248.—Изд. АН СССР, М., 1938.
Рудневский Н. К. и Мухин Г. А., Изв. АН СССР, Серия физич., 18, 2, 258 (1954).
Техническая энциклопедия, Справочник физических, химических и технологических величин, т. VII, стр. 463. — Издательство «Советская энциклопедия», М., 1931.

---

Н. К. РУДНЕВСКИЙ, А. И. МАТЮНИН и Е. С. ОБУХОВА

# ИССЛЕДОВАНИЕ ПОСТУПЛЕНИЯ ВЕЩЕСТВА МЕДНО-НИКЕЛЕВОГО СПЛАВА В ГАЗОВОЕ ОБЛАКО ДУГИ

Определение количеств вещества сплава и его отдельных элементов, ступающих в газовое облако дуги, производилось следующим образом точенные на усеченный конус электроды помещались горизонтально стеклянный баллончик. Конструкция следнего обеспечивала свободное посту- ение воздуха и полноту сбора вещества дно-никелевого сплава. Горение дуги оисходило в условиях, аналогичных тем, и которых исследовалась спектроско- ческая картина*. Материал электро- в, поступавший в газовое облако дуги, ледствие конвекции и диффузии осаж- лся в виде окислов на внутренних енках стеклянного баллончика. Для реднения полученных результатов и на- пления достаточного для анализа количе- за окислов каждая пара электродов под-




зисимость количества вещества сплава и от- ьных его компонентов, поступающих в газовое ако дуги, от концентрации элемента в сплаве: - меди, 2 — никеля, 3 — меди и никеля вместе

* См. доклад Н. К. Рудневского и Г. И. Голицына в этом же номере журнала, . 123.

вергалась обжигу несколько раз. Перед каждым обжигом электроды з тачивались заново. Окислы собирались и анализировались на содержан в них меди и никеля. Медь определялась иодометрическим методом, никель — весовым методом, основанным на осаждении его диметилглио симом. На рисунке кривые *1* и *2* характеризуют зависимость поступавш в газовое облако дуги количеств меди и никеля (в мг), соответственно концентрации меди и никеля в сплаве. Кривая *3* характеризует завис мость общего количества вещества сплава (меди и никеля вместе), пост павшего в газовое облако дуги, от концентрации меди и никеля в сплав Все данные рассчитаны на 30 обжигов. Как видно из кривых, количест меди, поступающее в газовое облако дуги, с изменением концентрации ме проходит через максимум в области 80% меди в сплаве. В интерва 80 ÷ 100% меди в сплаве поступление меди в газовое облако дуги умен шается примерно в 6,5 раза. Кривая поступления никеля в дугу так отступает от линейной зависимости при изменении концентрации нике в сплаве. Количество вещества сплава (меди и никеля вместе), поступа щее в газовое облако дуги, в исследуемом интервале концентраций прох дит через максимум в области 20% никеля в сплаве. Между концентр цией никеля в газовом облаке дуги и концентрацией никеля в сплаве д всего исследуемого интервала концентраций линейная зависимость сохраняется; концентрация никеля в газовом облаке дуги и концентрац никеля в сплаве совпадают только в области 1 ÷ 15 % никеля. В облас 15 ÷ 80% никеля в сплаве концентрация никеля в газовом облаке ду несколько меньше (на 5÷8%), чем в сплаве. Усиленное поступление в щества медно-никелевого сплава в газовое облако дуги в интервале ко центрации меди в сплаве 80 ÷ 100% обусловлено резким уменьшение в этом интервале теплопроводности сплава.

Выражаем благодарность В. К. Прокофьеву за интерес и советы, в сказанные при обсуждении данной работы.

Научно-исследовательский
институт химии
при
Горьковском гос. университете

---

Г. А. МУХИН и Н. К. РУДНЕВСКИЙ

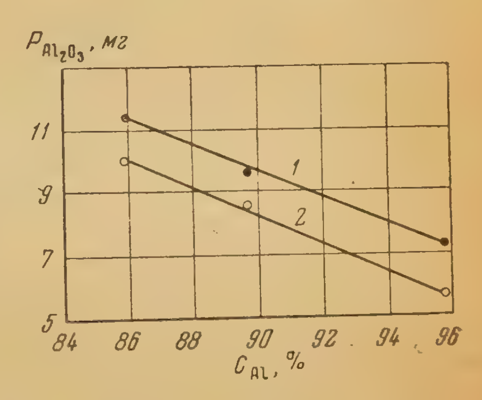
## О ПОСТУПЛЕНИИ В РАЗРЯД ДУГИ ВЕЩЕСТВА ДВОЙНОГО Al-Si-СПЛАВА ПРИ ЕГО РАЗЛИЧНОЙ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКЕ

Ранее [1] было показано, что термическая обработка (закалка и о жиг) двойного Al-Si-сплава оказывает влияние на абсолютную и относ тельную интенсивность линий алюминия и кремния в дуге переменно тока.

В данной работе после различной термообработки этого сплава иссл довались состав и количество вещества сплава, поступающего в газов облако дуги. Исследуемые сплавы содержали 4 ÷ 14% кремния. Те мическая обработка состояла в закалке при 560° С и отжиге при 340 в течение 4 час с последующим медленным охлаждением. Для отбора характеристики состава вещества сплава, поступавшего в разряд дуг мы применяли электроперенос этого сплава на угольные противоэлектр ды, заточенные на полусферу. Перенос производился в течение 40 с

при силе тока 5 А и межэлектродном промежутке 2,5 мм. Для усреднения и получения большого количества окислов перенос производился на 30 угольных электродов. С электродов окислы осторожно переносились в фарфоровый тигель и прокаливались при 1100° С. При этом уголь сгорал, а оставшиеся окислы взвешивались и переводились в раствор, в котором производилось определение содержания $SiO_2$ фотоколориметрическим методом. Зная вес окислов и содержание в них двуокиси кремния, легко было определить количество окиси алюминия.

Проведенный химический анализ показал, что количество перенесенных на угольные электроды окислов, в случае закаленных сплавов больше, чем в случае отожженных. Количество перенесенной на электрод окиси алюминия также оказалось больше для закаленных сплавов (см. рисунок). Далее было установлено, что концентрация кремния в окислах больше у отожженых сплавов.




**Зависимость количества перенесенной на угольный электрод окиси алюминия от концентрации алюминия в сплаве: *1* — для закаленных сплавов, *2* — для отожженных сплавов**

Так как окислы осаждаются на угольный электрод из газового облака дуги, то можно считать, что состав окислов на электроде отражает состав газового облака дуги. На основании этого можно заключить, что количество поступающего в газовое облако дуги алюминия больше для сплавов, подвергнутых закалке, чем для отожженных сплавов. Концентрация кремния в газовом облаке дуги превышает концентрацию кремния в соответствующем сплаве, причем концентрация кремния в газовом облаке в случае закаленных сплавов меньше, чем в случае отожженных.

Полученные нами закономерности поступления вещества изученного сплава объясняют наблюдавшуюся ранее спектроскопическую картину.

Завод им. М. И. Калинина
и
Научно-исследовательский
Институт химии
при
Горьковском гос. университете

**Цитированная литература**

1. Рудневский Н. К. и Зуева А. К., Изв. АН СССР, Серия физич., 12, *4*, 416 (1948).

Р. Н. РУБИНШТЕЙН и Н. Г. КАРПЕЛЬ

# ПРИМЕНЕНИЕ НОМОГРАФИЧЕСКИХ ПРИЕМОВ РАСЧЕТА В ПРАКТИКЕ СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА

В области нормальных почернений зависимость между разностью почернений $\Delta S$ и концентрацией анализируемого элемента $C$ передается выражением:

$$\Delta S = A \lg C + B, \qquad (1)$$

где $A$ и $B$ — постоянные.

На рис. 1 дана номограмма, соответствующая уравнению (1) и передающая связь между $\Delta S$ и $\lg C$*.

Номограмма такого типа может быть использована при расчетах в методе трех эталонов, методе одного эталона, методе двух спектральных линий, в методе постоянного графика с переводным множителем, в методе контрольного эталона.

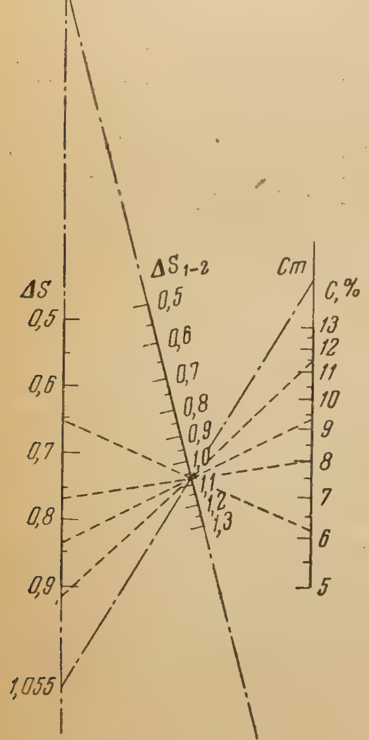



Рис. 1. Номограмма градуировочного графика

Для расчетов в области недодержек построена универсальная номограмма (рис. 2), передающая уравнение характеристической кривой

$$\lg I = \frac{S}{\gamma} - q\varphi(S), \qquad (2)$$

где $\gamma$ и $q$ — параметры, характеризующие пластинку в данной области спектра, а $\varphi(S)$ — некоторая универсальная функция почернения.

Номограмма дает возможность без построения характеристической кривой определять в области недодержек:

а) логарифм интенсивности линии искомого вещества по почернению трех линий $S_1$, $S_2$, $S_3$ или по почернению трех ступенек ослабителя с известным соотношением коэффициентов пропускания;

б) логарифм концентрации искомого вещества по трем эталонам с известными концентрациями без промежуточного определения интенсивностей;

в) абсолютные значения интенсивности фона или накладывающихся линий.

На основе изображенной на рис. 2 номограммы может быть построена простая расчетная доска. Вмонтированная в расчетную доску логарифмическая линейка дает возможность без помощи специальных таблиц учитывать фон и наложения.

Упрощающие расчеты номографические приемы могут быть также применены к определению длины волны неизвестной линии как для узкого диапазона длин волн, где еще допустима линейная интерполяция, так и для широкого диапазона, когда дисперсионная кривая — парабола.

Опыт расчетов при помощи предложенных номограмм показал простоту и целесообразность применения номографических методов в практике спектрального анализа.

---

* Для построения номограммы использованы данные, приведенные в книге В. К. Прокофьева, Фотографические методы количественного спектрального анализа металлов и сплавов, т. II, стр. 155.—ГТТИ, М.—Л., 1953.




Рис. 2. Номограмма для расчетов в области недодержек

Эти методы могут быть особенно эффективны в больших заводских лабораториях, выполняющих массовые серийные анализы.

---

К. И. ИОНОВА и В. В. НАЛИМОВ

## ТАТИСТИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ТОЧНОСТИ СПЕКТРОГРАФИЧЕСКОГО АНАЛИЗА НЕЛЕГИРОВАННЫХ СТАЛЕЙ

На 20 маркировочных двухкилограммовых пробах методом математикой статистики производилось дифференцированное изучение следуюх квадратических ошибок: $\sigma_{фот}$ — ошибки фотометрирования, $\sigma_{пл}$ —

ошибки пластинки, $\sigma_{\text{ген, неод}}$ — ошибки источника возбуждения и неоднородности пробы, $\sigma_{\text{гр. гр}}$ — ошибки, связанной со способом контролирования градуировочных графиков, $\sigma_{\text{физ}}$ — ошибки, обусловленной особенностями физического состояния образца, и $\sigma_{\text{общ.}}$ — общей ошибки, равной:

$$\sigma_{\text{общ}} = \sqrt{\frac{\sigma^2_{\text{фот}}}{n} + \frac{\sigma^2_{\text{пл}}}{n} + \frac{\sigma^2_{\text{ген, неод}}}{n} + \sigma^2_{\text{гр. гр}} + \sigma^2_{\text{физ}}},$$

где $n$ — число спектрограмм, по которым дается анализ.

Изучение производилось в искровом разряде генератора ИГ-2 по схеме Райского для Si, Mn и Cu и в дуговом разряде генератора ДГ-1 и Техснаба АН СССР для Si, Mn, Cr и Ni. Использовались аналитические пары линий, рекомендуемые в литературе.

Результаты работы показали, что $\sigma_{\text{фот}} = 1{,}6\%$, $\sigma_{\text{пл}} = 1{,}13 \div 1{,}55\%$ для расстояния между линиями в 0,20 мм и $\sigma_{\text{пл}} = 3{,}09 \div 2{,}62\%$ для расстояния между линиями $2{,}8 \div 1{,}4$ мм (пластинки — спектральные, тип I и II).

$\sigma_{\text{ген, неод}}$ изучалась при разном времени обжига и экспозиции, чтобы выбрать оптимальные условия анализа. Для того чтобы показать зависимость $\sigma_{\text{ген, неод}}$ от $t_{\text{об}}$ и $t_{\text{эк}}$, приводим следующие примеры: 1) в дуге при $t_{\text{об}} = 0$ и $t_{\text{эк}} = 7$ сек $\sigma_{\text{ген, неод}} = 5$—$9\%$, а при $t_{\text{об}} = 0$ и $t_{\text{эк}} = 20$ сек $\sigma_{\text{ген, неод}} = 3{,}6 \div 6{,}0\%$; 2) в искре при $t_{\text{об}} = 20$ и $t_{\text{эк}} = 10$ сек $\sigma_{\text{ген, неод}} = 6 \div 8\%$, при $t_{\text{об}} = 20$ и $t_{\text{эк}} = 40$ сек $\sigma_{\text{ген, неод}} = 4{,}0 \div 4{,}8\%$ и при $t_{\text{об}} = 60$ и $t_{\text{эк}} = 60$ сек $\sigma_{\text{ген, неод}} = 2{,}5 \div 4{,}4\%$. Анализ баланса ошибок воспроизводимости показывает, что даже в самых благоприятных режимах на долю $\sigma_{\text{ген, неод}}$ падает $70 \div 50\%$.

$\sigma_{\text{физ}} = 1{,}7 \div 5{,}0\%$ для разных элементов и разных пар линий. Мы нашли также, что на поверхности литой пробы имеется ликвация элементов; разница между периферией и внутренними участками пробы обусловливает ошибки в 5—8%.

Для $\sigma_{\text{гр. гр}}$ при благоприятных условиях, при работе по методу контрольного эталона, можно получить следующие значения: в дуге (генератор ДГ-1) $\sigma_{\text{гр. гр}} = 1{,}5\%$ для Mn и 5% для Si; в искре для Si $\sigma_{\text{гр. гр}} = 5{,}5\%$, для Mn — 4,3%, для Cu — 6,1%. Метод трех эталонов, когда для крайних эталонов $\lg C_1 - \lg C_2 \approx 0{,}7 \div 1{,}0$, дает значительно лучшие результаты, но применение его нежелательно из-за громоздкости.

Если анализы сдавать как среднее из четырех спектрограмм и пользоваться методом контрольного эталона, то общая ошибка анализа $\sigma_{\text{общ}}$ колеблется в пределах $4{,}0 \div 7{,}0\%$, причем 50—80% этой величины падает на долю $\sigma_{\text{гр. гр}}$ и $\sigma_{\text{физ}}$. При методе трех эталонов $\sigma_{\text{общ}} = 4{,}5$—$4{,}7\%$ и 50—70% этой ошибки опять-таки падает на долю $\sigma_{\text{физ}}$ и $\sigma_{\text{гр. гр}}$.

На основании проведенного изучения квадратичных ошибок мы полагаем, что спектрографический анализ можно применять для маркировочного анализа нелегированных сталей на содержание Mn, Si, Cr, Ni и Cu; точность его при правильном выборе всех условий анализа не ниже точности рядового маркировочного химического анализа. Одновременно надо отметить, что если допустимые ошибки, приведенные в ГОСТ 2331-41, принимать за $3\sigma$ и под $\sigma$ понимать $\sigma_{\text{общ}}$, то спектрографический анализ не может удовлетворить требованиям ГОСТ. Если допустимые по ГОСТ ошибки принимать как $3\sigma$, то ему не удовлетворяет и рядовой маркировочный химический анализ, а по Si не удовлетворяют ГОСТ при таком его понимании, и особо точные анализы, выполняемые при изготовлении стандартных образцов.

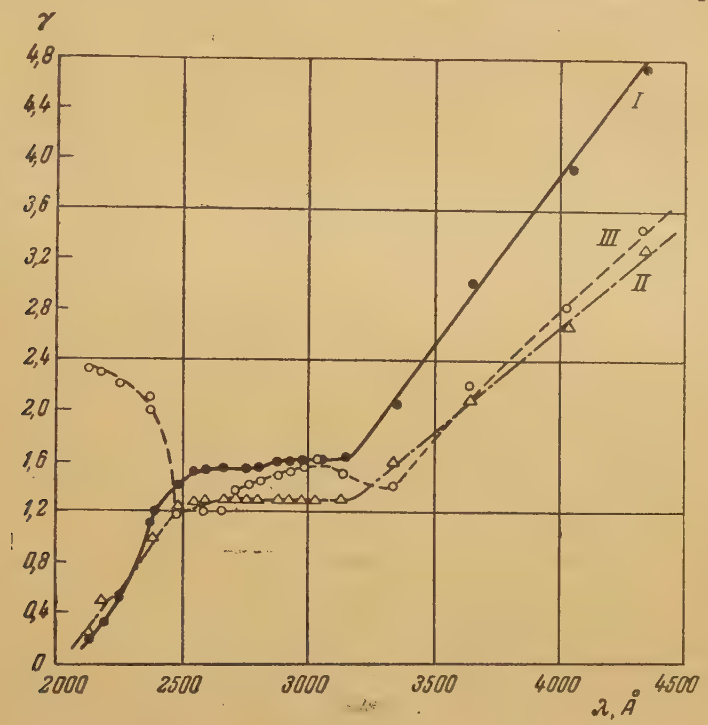
Казахский металлургический
завод

А. А. ФРИШБЕРГ

# ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТОМЕТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ «СПЕКТРАЛЬНЫХ» ПЛАСТИНОК ТИПОВ I, II и III, ВЫПУСКАЕМЫХ ФАБРИКОЙ № 2

В настоящей работе исследовалась зависимость коэффициента контраст-эсти от длины волны падающего света, определялось начало области эрмальных почернений, а также микронеоднородность и макронеод-эродность эмульсии.

Значение коэффициента контрастности определялось по наклону пря-элинейной части характеристической кривой, построенной при неизмен-




Зависимость фактора контрастности от длины волны для «спектральных» пластинок типа I, типа II и типа III

эм времени экспозиции. Марки почернения наносились при помощи гра-ированных проволочных сеток и платинового ступенчатого ослабителя. сточником света служила ртутная лампа ПРК-5 и конденсированная кра, работающая в стабилизированном режиме. Для разложения света рименялся спектрограф ИСП-22.

Пластинки проявлялись в стандартном проявителе № 1 при непрерыв-м перемешивании. Время проявления составляло 4 мин, что обеспечи-ло получение значения коэффициента контрастности, близкого к пре-льному. Было получено 520 характеристических кривых для 21 длины лны в интервале 2100 ÷ 4400 Å, по которым определялись значения $\gamma$. а рисунке приведены графики зависимости $\gamma$ от длины волны для трех пов пластинок. Графики для пластинок типа I и типа II показывают на-чие горизонтального участка в области 2500 ÷ 3100 Å.

Из рассмотрения полученных характеристических кривых следует, о для пластинок типа I и II в интервале 2500 ÷ 3300 Å область нормаль-го почернения начинается с $S = 0{,}4$—$0{,}5$; для пластинок типа III — $S = 0{,}7$—$0{,}8$. Область передержек для «спектральных» пластинок

фабрики № 2 начинается при почернениях, превышающих $S = 3$. При исследовании макронеоднородности пластинки равномерно засвечивались в одной серии опытов видимым светом, в другой серии — ультрафиолетовым светом с длиной волны 2536 Å. Почернения всех равномерно засвеченных пластинок были примерно одинаковыми и лежали в области нормальных почернений. Почернения промерялись на регистрирующем микрофотометре. Полученные микрофотограммы показывают, что макронеоднородность не зависит от длины волны, но различна для пластинок разных типов. Сильнее всего макронеоднородность проявляется у пластинок типа I, достигая в среднем 0,05 в почернениях. Все пластинки пригодны для работы только на расстоянии 1 см от края пластинки.

Микронеоднородность эмульсии пластинок типа I вносит в результаты спектрального анализа фотографическим методом ошибку в 0,8 ÷ ÷ 1,0 % при расчете на концентрацию, пластинки типа II — 1,5 ÷ 2,0 %, пластинки типа III — 2,0 ÷ 2,5 %.

В заключение выражаю благодарность С. Л. Мандельштаму и С. М. Райскому за ценные советы и помощь, оказанную при проведении этой работы.

**Комиссия по спектроскопии при ОФМН АН СССР**

---

**Е. Л. ГРИНЗАЙД**

## ОЦЕНКА ПОГРЕШНОСТЕЙ, ВОЗНИКАЮЩИХ В ОТДЕЛЬНЫХ ЗВЕНЬЯХ СПЕКТРОГРАФИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Рассеяние результатов спектрального анализа подчиняется нормальному закону распределения. Известно сравнительно немного работ [1, 2], в которых опытным путем определялось относительное значение отдельных источников этого рассеяния. Применявшиеся в них способы разделения погрешностей требуют упрощения, а результаты этих работ довольно разноречивы и не могут быть использованы непосредственно в наших условиях.

Ограничимся делением всего спектрально-аналитического процесса на два звена: свечение источника и прием этого свечения (фотозвено); фотозвено включает фотографирование и фотометрирование.

Рассеяние результатов спектрального анализа, обусловленное только одной неустойчивостью свечения, можно характеризовать средним квадратичным отклонением — $\sigma_c$ — погрешностью свечения. Рассеяние за счет фотозвена характеризуется фотопогрешностью — $\sigma_ф$.

Погрешность свечения отражает совместное влияние неоднородности пробы, неравномерности испарения и вариаций условий возбуждения. Фотопогрешность включает ошибки из-за неоднородности фотографических пластинок, неравномерности проявления и погрешности фотометрирования. В этом случае суммарная погрешность анализа $\sigma_0$ оказывается равной:

$$\sigma_0 = \sqrt{\sigma_c^2 + \sigma_ф^2}.$$

Для разделения суммарной погрешности анализа на погрешность свечения и фотопогрешность нами был применен [3] способ двойного фотометрирования спектров по высоте в сочетании с упрощенным приемом статистической обработки (контроль размаха варьирования). Этот способ

зделения общей погрешности анализа на составляющие ($\sigma_c$ и $\sigma_ф$) был пытан на спектральном анализе инструментальной стали и первичного юминия * (см. таблицу).

**Средние квадратичные погрешности ($\%_{отн}$) анализа алюминия и стали**

| Анализ алюминия | | | | | | Анализ стали | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Si 2516 / Al 2669 | | | Fe 2598 / Al 2669 | | | V 3063 / Fe 3062 | | | Cr 2792 / Fe 2794 | | |
| $\sigma_0$ | $\sigma_c$ | $\sigma_ф$ | $\sigma_0$ | $\sigma_c$ | $\sigma_ф$ | $\sigma_0$ | $\sigma_c$ | $\sigma_ф$ | $\sigma_0$ | $\sigma_c$ | $\sigma_ф$ |
| 5,5 | 3,1 | 4,7 | 3,3 | 2,0 | 2,7 | 3,3 | 3,0 | 1,5 | 2,0 | 1,4 | 1,4 |

Таблица показывает возможность обнаружения слабого звена спектрального анализа в отношении воспроизводимости. При анализе ванадия в стали величения воспроизводимости можно достичь только за счет большей абильности свечения. При анализе кремния в алюминии, напротив, еобходимо в первую очередь снижение фотопогрешности.

В практике встречаются случаи, когда одна из составляющих погрешностей еще значительнее превосходит другую. В тех случаях, когда их отношение становится больше 2, меньшей из составляющих можно олностью пренебречь.

В многочисленных измерениях $\sigma_ф$ не опускалась ниже $1{,}5 \div 2{,}0$ %, из оторых на долю погрешности фотометрирования приходится максимум 1 %. оэтому с приближением общей погрешности обычных спектральных пределений к $1{,}5 \div 2{,}0$ % дальнейшее повышение воспроизводимости ребует снижения погрешности фотозвена.

Кафедра аналитической химии
Ленинградского политехнического института
им. М. И. Калинина

**Цитированная литература**

. Сойер Р., Экспериментальная спектроскопия, стр. 355. — ИЛ, М., 1953.
. Shirly H., Elliot E., Meeds R., Journ. of the Iron and Steel Institute, 157, 391 (1947).
. Гринзайд Е. Л., Роль фотографического звена в рассеянии результатов спектрального анализа, Информационно-технический листок ЛДНТП, № 59, июнь, 1954.

---

**В. П. БОРЗОВ и Н. С. СВЕНТИЦКИЙ**

# ВОСПРОИЗВОДИМОСТЬ ЗНАЧЕНИЙ ИНТЕНСИВНОСТЕЙ СПЕКТРАЛЬНЫХ ЛИНИЙ В РАЗРЯДЕ АКТИВИЗИРОВАННОЙ ДУГИ ПЕРЕМЕННОГО ТОКА

Воспроизводимость значений интенсивностей спектральных линий вляется одной из основных характеристик источников света для спектралього анализа. Оценку ее нужно производить по многократно полученным пектрам определенного вещества. Чтобы не усложнять оценку учетом лияния состава электродов и различия в процессах на электродах, слеует пользоваться спектром меди. В качестве объективного критерия ста-

* Условия проведения анализов мало отличались от рекомендуемых организациями, зготавливающими соответствующие эталоны (ЛСО и ВАМИ — Лаборатория стандартных бразцов и Всесоюзный алюминиево-магниевый институт).

бильности условий возбуждения можно принять погрешность некоторого условного анализа, производимого по линиям меди различного характера возбуждения — Cu I 2492,15 и Cu II 2489,65 Å. Опыт показывает, что погрешность определения искомых примесей в конкретных методах спектрального анализа нередко близка к погрешности такого условного анализа и при резком изменении последней следует за нею. Это можно показать хотя бы на примере анализа алюминиевых сплавов. Так, в случае, когда вероятная погрешность условного анализа равнялась ±1,8 %, вероятные погрешности определения примесей в сплаве АЛ-2 составили: для Si ± 1,7 %, для Fe ± 2,5 %. При резком ухудшении воспроизводимости условного анализа до ±9,7 % соответственно увеличились и ошибки определения тех же примесей: для Si ± 8,4 %, для Fe ± 9,2 %.

Были исследованы с точки зрения воспроизводимости результатов анализа различные типы генераторов дуги переменного тока: ПС-39, ДГ-1, макет генератора типа ПС-39 с улучшенным разрядником и макет генератора с электронным устройством для поджига (схема И. В. Подмошенского). С образцами генераторов ПС-39 старых выпусков (1947—1948 гг.) получалась низкая воспроизводимость, достигавшая ±12 %. Однако после внесения ряда улучшений, приводящих к стабилизации процесса искрообразования в разряднике, величина ошибки значительно снизилась*. В таблице приведены результаты оценки воспроизводимости значений интенсивностей при возбуждении спектра различными генераторами.

| Наименование генератора | | Характер режима | Вероятная погрешность условного анализа, % |
|---|---|---|---|
| ПС-39 | без изменений | Ток 5 А | 7,9 |
| | после улучшения* | То же | 3,0 |
| Макет генератора типа ПС-39 | | То же | 1,4 |
| | | Ток 2 А | 1,4 |
| | | Ток 5 А, прерывистая дуга | 2,3 |
| Генератор с электронным устройством для поджига | | Ток 5 А, длительные вспышки | 1,6 |
| | | Ток 5 А, укороченные вспышки | 1,5 |
| | | Ток 2 А | 1,6 |
| | | Ток 5 А, прерывистая дуга | 2,0 |
| Генератор ДГ-1 | | Ток 5 А | 2,7 |
| | | Ток 2 А | 1,6 |

Эти результаты показывают, что дуга переменного тока обеспечивает достаточную воспроизводимость интенсивностей спектральных линий и может применяться для возбуждения спектра при количественном спектральном анализе.

---

* См. «Некоторые приемы регулировки и контроля работы генератора активизированной дуги переменного тока для спектрального анализа». —Инф.-техн. листок ЛДНТП, № 98 (243), Ленинград, 1950.

И. С. ФИШМАН

# О РЕАЛЬНОМ ЗНАЧЕНИИ КОЭФФИЦИЕНТА РЕАБСОРБЦИИ $b$ ПРИ ВОЗБУЖДЕНИИ СПЕКТРА ГЕНЕРАТОРОМ КОНДЕНСИРОВАННОЙ ИСКРЫ

По наклону градуировочных графиков, построенных в координатах $S$, $\lg C$, можно экспериментально определить коэффициент реабсорбции $b$. ля этого необходимо исключить влияние на наклон графика фактора спарения, фона в спектре, контрастности фотопластинок и разбавления сновной компоненты сплава. Влияние трех из этих факторов может быть чтено в виде специальных множителей, определяемых экспериментально. Влияние фактора испарения исключается наложением ряда требований а условия возбуждения спектров эталонов, а именно:

а) ограничение интервала концентраций пределами, в которых не еняются свойства сплава;

б) выбор однородного по своим свойствам и «наложениям» в спектрах омплекта эталонов;

в) фотографирование спектров эталонов в области стабилизации «кривой быскривания».

Коэффициент реабсорбции может быть представлен соотношением:

$$b = \frac{\operatorname{tg} \alpha_{\text{ф}}}{k \gamma \beta},$$

где $\operatorname{tg} \alpha_{\text{ф}}$ — угловой коэффициент графика; $\gamma$ — коэффициент контрастности отопластинки (он определялся нами по спектру, снятому с 9-ступенчатым слабителем после введения некоторых поправок на неравномерность освещения щели спектрографа); $\beta$ — множитель, учитывающий разбавление сновы (его можно вычислить по формуле: $\beta = 1 + \frac{C}{C_{\text{осн}}}$, где $C$ — концентрация элемента, $C_{\text{осн}}$ — концентрация основного элемента в сплаве); — множитель, учитывающий фон в спектре, определяется по [1] из соотношения:

$$k = \frac{I_{\text{л}}}{I_{\text{л}} + I_{\text{ф}}} = 1 - 10^{-\frac{\Delta S^*}{\gamma}},$$

причем $\Delta S^* = S^*_{\text{л+ф}} - S^*_{\text{ф}}$, а $S^*_{\text{л+ф}}$ и $S^*_{\text{ф}}$ — так называемые преобразованные очернения [2] линии вместе с фоном и фона, находимые по обычным очернениям.

Для экспериментального нахождения величины $b$* на одной и той же отопластинке фотографировались спектры эталонов по нескольку раз ряд дополнительных спектров, необходимых для определения множителей $k$ и $\gamma$.

В таблице приведены результаты, полученные для 13 аналитических иний различных элементов в двух сплавах — низколегированной стали дюрале. Каждая цифра получена как среднее из 2—4 независимых пределений. Воспроизводимость результатов $\pm 0{,}02$. В последней графе аны потенциалы возбуждения нижних уровней указанных линий. Из аблицы можно сделать предварительный вывод, что при обычном способе озбуждения спектра генератором конденсированной искры в воздухе оэффициент реабсорбции для линий с нижним возбужденным или метатабильным уровнем близок к единице. Для линий с нижним нормальным ровнем значения $b$ меньше единицы.

Указанный результат использован нами для дальнейшего развития

* Экспериментальная часть выполнена совместно с В. М. Зиминым.

Значения коэффициента реабсорбции $b$

| Сплав | Аналитическая линия | Коэффициент реабсорбции $b$ | Потенциал возбуждения нижнего уровня |
|---|---|---|---|
| Сталь | Cr 2677,1 | 0,96 | Не определен |
| | Ni I 3101,55/87 | 0,99 | 0,12/0,43 |
| | Ni I 3414,76 | 0,59 | 0 |
| | Si I 2516,1 | 0,90 | 0 |
| | Mn 2939,3 | 1,02 | Не определен |
| Дюраль | Cu II 2369,89 | 1,03 | 0,52 |
| | Mg I 2852,1 | 0,69 | 0 |
| | Mg 2779,83 | 1,0 | Не определен |
| | Fe II 2599,39 | 0,97 | 0 |
| | Fe II 2749,3 | 0,92 | 1,08 |
| | Si I 2516,1 | 0,75 | 0 |
| | Mn 2939,3 | 0,94 | Не определен |
| | Mn II 2593,7 | 0,81 | 0 |

нашей идеи работы по стандартным градуировочным графикам. Приняв для линий с возбужденным или метастабильным нижним уровнем $b = 1$ и определив в каждом отдельном случае соответствующие множители по специальным фотографиям спектров на какой-либо пробной пластинке, можно найти угловой коэффициент градуировочного графика в координатах $\Delta S$, $\lg C$ по формуле:

$$\operatorname{tg} \alpha'_{\text{ф}} = k'\gamma'\beta' b.$$

Способ построения градуировочного графика по заданному угловому коэффициенту и его применение в практической работе вытекают из общей методики работы по методу контрольного эталона [4]; нужное для учета свойств фотопластинок значение $\Delta S_{1,2}$ может быть легко получено путем фотометрирования соответствующей пары линий в спектрах образца или контрольного эталона, снятых на той же пробной пластинке.

Для линий с нормальным нижним уровнем остается в силе ранее изложенная методика построения и применения стандартных графиков, в том числе сохраняется требование учета абсолютной интенсивности аналитической линии, что, как известно, осуществлено нами при помощи так называемой «стандартной дуги» [5].

Цитированная литература

1. Зимин В. М., Фишман И. С., Ученые записки КГУ, **113**, *9*, 155 (1953).
2. Фишман И. С., Ученые записки КГУ, **113**, *9*, 137 (1953).
3. Фишман И. С., Завод. лабор., *9*, 1106 (1951).
4. Фишман И. С., Изв. АН СССР, Серия физич., 18, 269 (1954).

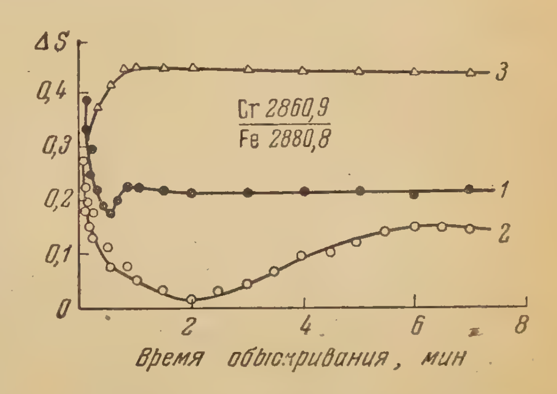
---

Е. С. КУДЕЛЯ

## К ВОПРОСУ О ПРИРОДЕ ЭФФЕКТА ОБЫСКРИВАНИЯ ПРИ СПЕКТРАЛЬНОМ АНАЛИЗЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СПЛАВОВ

Поступление составляющих вещества пробы в излучающее облако искрового разряда представляет собой весьма сложный физико-химический процесс. Известно, что с этим процессом тесно связан ряд явлений, проявляющихся при обыскривании пробы и оказывающих сильное влияние на интенсивность спектральных линий, к числу которых относятся: явление обыскривания, влияние структуры и влияние третьих составляющих.

Что касается природы этих явлений, то на этот счет существует много разнообразных мнений. В настоящее время широкое распространение получила теория Л. Н. Филимонова, согласно которой основная и решающая причина всех явлений, проявляющихся при обыскривании, заключается в окислительно-восстановительных реакциях, протекающих в тонком поверхностном слое пробы и на границе раздела металл-излучающее облако. Однако при помощи этой теории нельзя объяснить целый ряд общеизвестных явлений, таких, как отсутствие явления обыскривания и влияния структуры при предварительном нагреве пробы до температур порядка 1000—1100° С, значительное уменьшение влияния третьих составляющих при таком нагреве, влияние массы образца на изменение интенсивности спектральных линий, происхождение минимумов и максимумов на кривых обыскривания и т. п.




Кривые обыскривания, полученные: 1 — в обычных рабочих условиях, 2 — при предварительном замораживании пробы — процесс обыскривания заметно растянулся во времени, 3 — при предварительном подогреве — начальный участок характеризуется увеличением относительной интенсивности (за счет уменьшения интенсивности линии сравнения). Для наглядности кривые смещены по оси $\Delta S$

Вместе с тем, все сопутствующие обыскриванию электродов явления легко объяснимы, если рассматривать их как производное двух процессов: избирательного окисления элементов в тонком поверхностном слое, с одной стороны, и скорости их диффузии из глубины пробы к поверхностному слою (скорости диффузии) — с другой. С этой точки зрения явление обыскривания может быть объяснено различием в скорости расходования данного элемента в результате окисления в поверхностном слое и скорости его диффузии к этому слою, влияние структуры — преобладанием граничной диффузии над объемной, влияние третьих составляющих — их влиянием на скорость диффузии данного элемента и общим разбавляющим действием.

Экспериментальное подтверждение диффузионного характера сопутствующих обыскриванию явлений было установлено при исследовании кривых обыскривания проб, в которых течение диффузионных процессов либо ускорялось, либо замедлялось путем применения специальных температурных режимов (замораживание образцов в жидком кислороде и предварительный нагрев до 1200° С). Кривые обыскривания для хрома в стали, полученные в указанных условиях, приведены на рисунке.

Для уменьшения и устранения эффекта обыскривания автор рекомендует: 1) применение высокочастотных искровых источников, сочетающих малый расход вещества пробы с быстрым прогревом поверхностных слоев пробы (последнее обстоятельство существенно ускоряет процессы диффузии в поверхностном слое и ведет к быстрейшему установлению равновесия между расходованием примесей и скоростью их подвода к зоне окислительно-восстановительных реакций); 2) применение мощных импульсных источников с локализацией разряда; 3) нагрев образцов до температур, близких к температурам плавления металла, что приводит к резкому увеличению скорости диффузии составляющих (такой нагрев может быть осуществлен при помощи индукционных нагревателей).

Следует ожидать, что применение этих рекомендаций в сочетании с разработанной методикой учета разбавляющего действия третьих составляющих [1] должно дать возможность значительно сократить существующий ныне весьма обширный ассортимент спектральных эталонов.

Институт электросварки
им. Е. О. Патона
Академии наук УССР

Цитированная литература

1. Сорокина Н. Н., Изв. АН СССР, Серия физич., 18, 2, 277 (1954).

---

С. А. ШИПИЦЫН

## ОБ УЧЕТЕ ФОНА ПРИ ИЗМЕРЕНИИ ИНТЕНСИВНОСТЕЙ СПЕКТРАЛЬНЫХ ЛИНИЙ ФОТОГРАФИЧЕСКИМ СПОСОБОМ

В широкой практике спектроскопии принят учет свойств фотопластинки посредством нанесения марок почернения и построения характеристической кривой для перехода от плотностей к интенсивностям. Возникает вопрос о возможности учета таким путем всех влияний фотопроцесса в тех случаях, когда фон на спектрограммах и на марках почернения — различный,

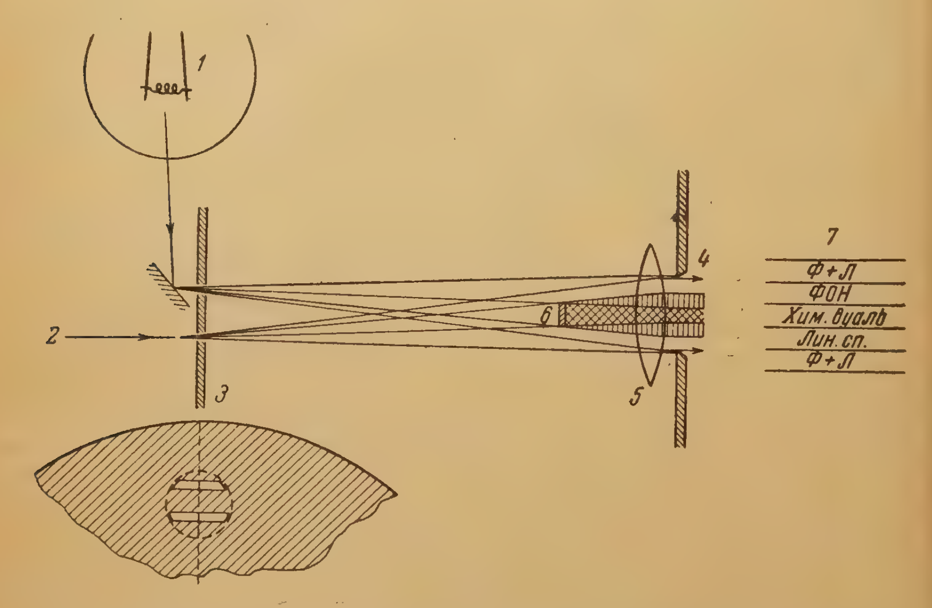



Схема освещения щели спектрографа двумя источниками света: 1 — источник сплошного спектра, 2 — свет от дуги, 3 — щелевая диафрагма, 4 — входная щель спектрографа, 5 — линза, дающая изображение диафрагмы 3 в плоскости щели коллиматора, 6 — клиновый экранчик, 7 — схема полученного спектра

Заранее нет оснований считать, что учет фона по соотношению $I_{л+ф} = I_л + I_ф$, полученному из данных фотометрирования, дает истинное значение интенсивности линий $I_л$, ибо может оказаться, что раздельное

фотографическое действие света интенсивностей $I_л$ и $I_ф$ не равно действию источника света с интенсивностью $I_л + I_ф$.

Нами была произведена экспериментальная проверка этого обстоятельства.

Для получения на каждой спектрограмме одновременно почернений $S_{л+ф}$, $S_л$ и $S_ф$ была создана специальная установка для освещения щели одновременно двумя источниками света. Линейчатый спектр получался от дуги, находящейся на оптической оси спектрографа (большая модель Хильгер Е-492). Свет дуги проектировался конденсором на промежуточную диафрагму, которая имела две щели длиной по 7 мм и шириной по 1 мм, расположенные горизонтально на расстоянии 4 мм одна над другой. Свет от дуги проходил через нижнюю щель, тогда как верхняя была прикрыта зеркальцем, поставленным под углом 45° к плоскости диафрагмы. На это зеркальце падал свет от лампы накаливания и, отражаясь от него, проходил через верхнюю щель диафрагмы и поступал на входную щель спектрографа (см. рисунок).

При помощи маленького экранчика, поставленного на некотором расстоянии от щели, можно было загородить часть пучков и раздельно фотографировать фон, фон и линии вместе, а также отдельно линейчатый спектр. На спектрограмме получались участки $S_{л+ф}$, $S_л$, $S_ф$ и неосвещенное место пластинки.

Далее спектрограммы фотометрировались и определялись интенсивности фона и линий. Характеристические кривые при этом строились по линейчатому спектру, снятому через ступенчатый ослабитель при помощи диска Иванса.

Все характеристические кривые сносились точкой инерции до $\lg I = 1$.

Такое введение единой меры измерения интенсивностей позволяло сопоставлять результаты измерения, полученные по различным пластинкам, и облегчило разработку графического способа учета фона.

Было найдено, что при большом фоне и не слишком малой интенсивности линий результаты фотометрирования дают значение $I_{л+ф} < I_л + I_ф$. Разница между правой и левой частями достигает в ряде случаев 35—40 %. Возможно, что понижение суммарной плотности обусловлено повышением концентрации бромида в эмульсии в зоне энергичного проявления (эффект Эбергарда).

При очень малом фоне и слабых линиях обнаруживается незначительное по величине обратное явление, когда полученное значение $I_{л+ф} > I_л + I_ф$. В качестве одного из возможных объяснений этого явления выдвигается предположение, что здесь играют роль центры сублатентного изображения, образующиеся в эмульсии.

На примере построения градуировочных графиков по линии Cu 5105,54 Å было установлено, что при большом фоне график имеет меньший наклон, чем при малом (фон учитывался по формуле $I_{л+ф} = I_л + I_ф$).

Для учета фона графическим методом мы применяли построенные по экспериментальным данным графики в координатах $\lg I_л$ и $\lg I_{л+ф}$ для различных уровней фона. Такие кривые — «изофоны» — позволяют переходить от $\lg I_{л+ф}$ к $\lg I_л$ при разном значении фона. Исследования проводились в видимой области спектра на пластинках изорто.

**Иркутский гос. университет
им. А. А. Жданова**

---

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XIX, № 1 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1955

## В РЕДАКЦИЮ ЖУРНАЛА «ИЗВЕСТИЯ АН СССР, СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ»

В журнале «Изв. АН СССР, Серия физич.» за 1954 г. (18, *4*, 456—464) была опубликована статья С. Г. Салихова «Измерение магнитной проницаемости и диэлектрической постоянной в некоторых ферродиэлектриках на сантиметровых волнах».

Считаю необходимым сделать следующие замечания по поводу этой статьи.

1. Измерение $\varepsilon^*$ и $\mu^*$ проводились С. Г. Салиховым в измерительной волноводной линии (см. § 2, стр. 461). Формулы же для волнового сопротивления $Z^*$ и постоянной распространения $\gamma^*$ (формулы (5) и (6), стр. 461), приведенные им, справедливы только для коаксиальной измерительной линии.

2. В формулах для относительных входных сопротивлений (стр. 462) ошибочно указано, что формула (9) относится к $Z_{\text{кз}}$, а формула (10) к $Z_{\text{от}}$.

Кроме того, в формуле (10) неверен знак в числителе.

Должно быть:

$$Z^*_{\text{кз}} = \frac{K_1 + j\,\mathrm{tg}\,\frac{2\pi}{\lambda}(\Delta l_1 + d)}{1 + jK_1\,\mathrm{tg}\,\frac{2\pi}{\lambda}(\Delta l_1 + d)},$$

$$Z^*_{\text{от}} = \frac{K_2\,\mathrm{tg}\,\frac{2\pi}{\lambda}(\Delta l_2 + d) - j}{\mathrm{tg}\,\frac{2\pi}{\lambda}(\Delta l_2 + d) - jK_2}.$$

3. Примененные автором для вычисления $|\varepsilon|$ и $|\mu|$ формулы (формулы (12) и (13), стр. 463) совершенно неверны.

При измерении магнитодиэлектриков в волноводной линии $\varepsilon^*$ и $\mu^*$ должны быть определены из уравнений:

$$\frac{\mu^* \sqrt{1 - \left(\frac{\lambda_0}{\lambda_c}\right)^2}}{\sqrt{\varepsilon^*\mu^* - \left(\frac{\lambda_0}{\lambda_c}\right)^2}} = \sqrt{Z^*_{\text{кз}} Z^*_{\text{от}}}$$

и

$$j\,\frac{2\pi}{\lambda_0}\sqrt{\varepsilon^*\mu^* - \left(\frac{\lambda_0}{\lambda_c}\right)^2} = \frac{1}{d}\,\mathrm{arcth}\sqrt{\frac{Z^*_{\text{кз}}}{Z^*_{\text{от}}}},$$

которые приводят к следующим формулам для вычисления $\varepsilon^*$ и $\mu^*$ (при измерении в волноводной линии):

$$\mu^* = -j\,\frac{\lambda_0}{2\pi d\sqrt{1 - \left(\frac{\lambda_0}{\lambda_c}\right)^2}}\,(Z^*_{\text{кз}} Z^*_{\text{от}})^{1/2}\,\mathrm{arcth}\left(\frac{Z^*_{\text{кз}}}{Z^*_{\text{от}}}\right)^{1/2}$$

и

$$\varepsilon^* = \left(\frac{\lambda_0}{\lambda_c}\right)^2 \frac{1}{\mu^*} + \frac{\mu^*\left[1 - \left(\frac{\lambda_0}{\lambda_c}\right)^2\right]}{Z^*_{\text{кз}} Z^*_{\text{от}}}.$$

4. Полученные автором результаты, приведенные в табл. 2 (стр. 463), вызывают серьезные возражения. Например, для материала ВЧ-1 (строка 12, табл. 2) указаны значения: при толщине $d = 4{,}5$ мм $|\varepsilon| = 1{,}80$, а при $d = 1$ мм $|\varepsilon| = 7{,}00$. Какое же, в действительности, значение диэлектрической проницаемости имеет этот материал при $\lambda = 3{,}28$ см? Результаты для других материалов, приведенные в этой таблице,

также совершенно различны для образцов одного и того же материала, имеющих различную толщину (например для $FeO.Fe_2O_3$ — строка 3, табл. 2 — при $d = 2{,}20$ мм $|\mu| = 1{,}80$, $|\varepsilon| = 3{,}20$, а при толщине $d = 0{,}90$ мм $|\mu| = 4{,}90$, $|\varepsilon| = 6{,}00$ и др.).

Непонятно, какое значение сам автор придает своим измерениям, — ведь $\varepsilon$ и $\mu$ являются характеристиками физических свойств вещества и, естественно, не зависят от толщины образца.

5. Совершенно нелепые результаты для некоторых материалов приведены в табл. 3 на стр. 464. Так, например, указано, что для $FeO.Fe_2O_3$ II (строка 4, табл. 3) реактивная составляющая диэлектрической проницаемости $\varepsilon' = 0{,}23$; для материала 15% $NiO$ + 35% $ZnO$ + 50% $Fe_2O_3$ (строка 13, табл. 3) $\varepsilon' = 0{,}34$.

Насколько нам известно, не существует диэлектриков и магнитодиэлектриков, у которых бы диэлектрическая проницаемость в области сантиметровых волн была меньше единицы.

Результаты же С. Г. Салихова показывают, что им обнаружены вещества, у которых при $\lambda = 3{,}28$ см $\varepsilon' < 1$.

Если сам автор придает этим данным настолько серьезное значение, что счел возможным опубликовать их в журнале АН СССР, то следовало бы, по крайней мере, их подробно обсудить.

Если же эти результаты являются, как он пишет на стр. 463, «следствием неточности указанных формул — формулы (12) и (13)» (а нами показано выше, что эти формулы не только неточны, а просто неверны), то тогда непонятно, зачем понадобилось опубликовывать неверные результаты.

Физический институт
им. П. Н. Лебедева
Академии наук СССР

Канд. физ.-мат. наук *В. Сарафанов*

---

## В РЕДАКЦИЮ ЖУРНАЛА «ИЗВЕСТИЯ АН СССР, СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ»

Ознакомившись с публикуемым выше письмом тов. В. Сарафанова, рассмотренным также рядом членов Комиссии по магнетизму при Уральском филиале АН СССР, прошу опубликовать следующее:

Все замечания, сделанные В. Сарафановым по поводу статьи С. Г. Салихова (Изв. АН СССР, Серия физич. 18, *4*, 456 (1954)), правильны.

Работа С. Г. Салихова докладывалась на Совещании по ферритам (г. Ленинград, 1954 г.), где в прениях по поводу нее были высказаны существенные замечания, лишь частично учтенные С. Г. Салиховым при подготовке доклада к печати. В итоге в опубликованной работе по недосмотру Комиссии оказались важные методические ошибки и неверные результаты, на которые правильно указал в своем письме В. Сарафанов.

Автор статьи С. Г. Салихов признал наличие ошибок в опубликованной им работе. Вновь проведенные им измерения и новые результаты их обработки будут обсуждены на очередном Совещании по магнитным явлениям в полях высоких и сверхвысоких частот.

Свердловск
28 IV 55 г.

Председатель Комиссии по магнетизму при
Уральском филиале АН СССР
чл.-корр. АН СССР *С. В. Вонсовский*

---

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XIX, № 1 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1955

## СОДЕРЖАНИЕ

*МАТЕРИАЛЫ IX ВСЕСОЮЗНОГО СОВЕЩАНИЯ ПО СПЕКТРОСКОПИИ*

(Продолжение, см. № 6 за 1954 г.)

---

## ПОПРАВКА

к статье В. Т. Алексаняна, М. Ю. Лукиной, Х. Е. Стерина и Б. А. Казанского: «Спектры комбинационного рассеяния некоторых углеводородов циклобутанового ряда», Изв. АН СССР, Серия физич., 18, 699 (1954).

Константы **метилциклобутана** должны быть следующими: $t_{\text{кип}} = 37{,}4$ (760 мм); $n_D^{20} = 1{,}3870$; $d_4^{20} = 0{,}6995$; $MR_D = 23{,}58$; $MR_D$ (вычисл. для $C_5H_{10}$) $= 23{,}09$; инкремент $MR_D = 0{,}49$.

---



## *Материалы*
## *IX Всесоюзного совещания по спектроскопии*

(г. Тарту ЭстССР, 5—11 июля 1954 г.)

*(Продолжение, см. № 6 журнала за 1954 г. и № 1 за 1955 г.)*